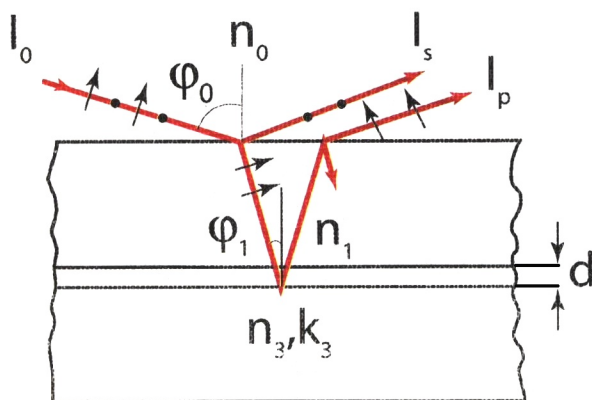


В.П. Толстой

**Введение в
ОПТИЧЕСКУЮ
абсорбционную
СПЕКТРОСКОПИЮ
наноразмерных
материалов**



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В.П.Толстой

**ВВЕДЕНИЕ В ОПТИЧЕСКУЮ
АБСОРБЦИОННУЮ
СПЕКТРОСКОПИЮ
НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Издательство СОЛО, Санкт-Петербург
2014

УДК 535.391: 541.183

ББК 24.46

T52

Рецензенты: д. хим. наук В.Н.Пак (Рос. гос. педагог. ун-т,
С.-Петербург),

д. физ.-мат. наук В.Г.Семенов (С.-Петерб. Гос. ун-т)

*Печатается по постановлению Ученого Совета Института Химии
С.-Петербургского государственного университета от 15.04.2014 г.*

Толстой В.П.

T52 Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию
наноразмерных материалов. — СПб.: Изд-во “СОЛО”,
2014. — 187 с.

ISBN 978-5-98340-345-8

В учебном пособии на основе представлений феноменологической теории оптических свойств твердых тел анализируются условия регистрации в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях абсорбционных и отражательно-абсорбционных спектров наноразмерных материалов. С учетом полученных в вычислительном эксперименте результатов для широкого круга объектов исследования определяются оптимальные условия регистрации их спектров с использованием методик одно- и многократного пропускания, диффузного пропускания и отражения, отражения-поглощения и нарушенного полного внутреннего отражения. Рассмотрены проблемы интерпретации данных спектров, а также техника и методики их регистрации с применением серийных спектрофотометров.

Предназначена для бакалавров, магистрантов и аспирантов вузов, специализирующихся в области химии и спектроскопии поверхности твердого тела, химии наноматериалов, а также специалистов, работающих в данных областях.

В.П.Толстой, 2014

©

ISBN 978-5-98340-345-8

О г л а в л е н и е

Предисловие.....	6
-------------------------	----------

Глава 1. Отражение, преломление и поглощение света на границах раздела сред

1.1. Основные определения.....	8
1.2. Классическая теория оптических свойств твердых тел.....	11
1.3. Оптические свойства металлов, полупроводников и диэлектриков	14
1.4. Уравнения Френеля для границы раздела двух сред.....	20
1.5. Уравнения Френеля для границы раздела двух сред с одно-, двух- и более многозонным переходным слоем.....	23
1.6. Закономерности отражения и рассеяния света от шероховатой поверхности твердых тел и его рассеяния дисперсной средой.....	27
Вопросы для самоподготовки.....	33
Список литературы для главы 1.....	33

Глава 2. Спектроскопия наноматериалов в УФ и видимой областях спектра

2.1. Спектроскопия пропускания.....	35
2.2. Спектроскопия отражения-поглощения.....	39
2.3. Спектроскопия НПВО.....	44
2.4. Спектроскопия диффузного отражения.....	48
2.5. Методики регистрации в УФ и видимой областях спектров пропускания, диффузного пропускания, диффузного отражения, отражения-поглощения и НПВО нанослоев.....	52
2.6. Сравнение интенсивностей полос в спектрах нанослоев, полученных с помощью различных методов.....	60
2.7. Основы интерпретации электронных спектров наноразмерных материалов.....	61
2.7.1. Интерпретация спектров наноразмерных диэлектриков.....	63
2.7.2. Интерпретация спектров наноразмерных полупроводников.....	67
2.7.3. Интерпретация спектров наноразмерных металлов.....	72
Вопросы для самоподготовки.....	79
Список литературы для главы 2.....	80

Глава 3. Оптимальные условия регистрации ИК спектров нанослоев

3.1. ИК спектры пропускания, полученные в поляризованном излучении.....	81
3.2. ИК спектры отражения-поглощения нанослоев на поверхности металлов.....	86
3.3. ИК спектры отражения-поглощения нанослоев на поверхности полупроводников и диэлектриков.....	91
3.4. ИК спектры отражения-поглощения нанослоев на границе раздела двух сред.....	100
3.5. ИК спектры однократного и многократного НПВО нанослоев на поверхности полупроводников и диэлектриков.....	105
3.6. ИК спектры диффузного отражения нанослоев на поверхности дисперсных веществ.....	109
3.7. ИК спектры пропускания и диффузного пропускания нанослоев на поверхности дисперсных веществ.....	111
3.8. Сравнение интенсивностей полос в ИК спектрах, полученных с помощью различных методов.....	117
Вопросы для самоподготовки.....	120
Список литературы для главы 3.....	120

Глава 4. Техника и методики регистрации ИК спектров наноматериалов

4.1. Принцип работы ИК-Фурье спектрометра.....	121
4.2. Методики регистрации ИК спектров пропускания нанослоев на поверхности пластин полупроводников и диэлектриков.....	122
4.3. Методики регистрации ИК спектров отражения-поглощения.....	128
4.4. Методики регистрации ИК спектров НПВО.....	133
4.5. Методики регистрации ИК спектров нанослоев на поверхности дисперсных твердых тел.....	139
4.6. Устройство ИК микроскопа и методика получения ИК спектров микрообъектов.....	148
4.7. Оптические схемы получения ИК спектров наноразмерных материалов с разрешением, превышающим дифракционный предел.....	150
Вопросы для самоподготовки.....	154
Список литературы для главы 4.....	154

Глава 5. Интерпретация ИК спектров наноматериалов

5.1. Изменение формы полос в ИК спектрах отражения-поглощения, пропускания и НПВО в зависимости от угла падения, направления поляризации излучения и толщины исследуемого слоя.....	156
5.2. Взаимосвязь формы полос в ИК спектрах пропускания, отражения, НПВО и отражения-поглощения нанослоев с параметрами эффективного осциллятора, характеризующего оптические свойства вещества нанослоя.....	163
5.3. Изменение формы полос в ИК спектрах отражения-поглощения в зависимости от оптических свойств подложки.....	166
5.4. Эффект влияния градиента оптических свойств на границе раздела подложка–исследуемый нанослой на интенсивности полос в ИК спектрах нанослоев.....	170
5.5. Изменение положения максимумов полос в спектрах пропускания, НПВО и отражения-поглощения в зависимости от формы и размера частиц исследуемых веществ.....	175
Вопросы для самоподготовки.....	180
Список литературы для главы 5.....	181
Приложение I. Таблица частот продольных и поперечных колебаний для наиболее интенсивных полос в ИК спектрах неорганических соединений.....	182

Предисловие

К наноразмерным материалам, как известно, условно относят широких круг материалов, которые образованы “группами” атомов или молекул и имеют размерность на уровне от 1 до 100 нм. Они играют все более возрастающую роль в таких интенсивно развиваемых областях науки и техники, как наноэлектроника, оптоэлектроника, оптика, солнечная энергетика, химия катализаторов, сорбентов, пигментов, защитных и пассивирующих покрытий, электрохимических сенсоров и т.д. Можно даже утверждать, что бурное развитие химии и физики наноматериалов привело к созданию специальных подходов к их синтезу и исследованию, которое в настоящее время уже нашло выражение в понятиях так называемой нанотехнологии.

Характерной чертой всех работ, выполняемых в области нанотехнологии являются проблемы, связанные с физико-химическим изучением наноразмерных веществ и изделий на их основе. Для их решения применяют ряд весьма сложных в аппаратурном отношении физических методов, таких, например, как Оже- и рентгенофотозлектронная спектроскопия. Поэтому особую привлекательность имеет использование методов оптической спектроскопии в УФ, видимой и ИК областях спектра как наиболее доступных в практике лабораторий. Однако очевидно, что данные методы должны быть адаптированы к анализу очень малого количества вещества, и эффективно применяться может только часть из них. Например, из-за невысокой чувствительности не находят широкого применения методы оптической эмиссионной спектроскопии, а из-за ограниченного круга исследуемых объектов — люминесцентные. Вместе с тем, в последние годы бурное развитие получила спектроскопия комбинационного рассеяния, но для изложения ее основ требуется специальное издание.

В данном учебном пособии рассматриваются только методы оптической абсорбционной и отражательно-абсорбционной спектроскопии, реализуемые на серийной спектральной аппаратуре, и среди них спектроскопия НПВО и МНПВО, ИК спектроскопия многократного пропускания, ИК спектроскопия отражения-поглощения, ИК спектроскопия отражения-поглощения в иммерсионных средах и др.

Для каждой из рассматриваемых методик регистрации спектров дается ее теоретическое обоснование, анализируются условия регистрации спектров и выбираются оптимальные. Для этих условий решаются вопросы интерпретации и регистрации спектров, приводятся примеры применения каждой методики на практике. Сравниваются возможности различных методик и даются рекомендации по использованию наиболее эффективных. Следует только отметить, что ряд специальных методов исследования нанослоев, например спектроскопия поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) и различные методы модуляционной спектроскопии, не включены в настоящее издание, поскольку их применение требует существенного изменения оптической схемы спектрофотометра.

В соответствии с данной последовательностью изложения и построен материал данного учебного пособия. Так, в главе 1 даны основные определения понятий геометрической и физической оптики и теоретические представления о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. В главе 2 рассматриваются вопросы регистрации и интерпретации спектров основных типов наноматериалов в УФ и видимой областях, а в главах 3–5 — в ИК области спектра. В приложении приводятся справочные данные о положении наиболее интенсивных полос поглощения в ИК области ряда кристаллических веществ, которые будут полезны при интерпретации экспериментальных спектров.

Хочется надеяться, что отмеченные особенности изложения сделают книгу полезной для совершенствования учебного процесса в вузах, а также для научных лабораторий, работающих в области химии и физики наноматериалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта СПбГУ № 12.38.259.2014.

Автор

ОТРАЖЕНИЕ, ПРЕЛОМЛЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА СРЕД

1.1. Основные определения. Согласно электромагнитной теории световой поток может быть представлен совокупностью электромагнитных волн, распространяющихся в вакууме со скоростью $c = 3 \cdot 10^8$ м/с. При прохождении электромагнитной волны сквозь прозрачную среду ее скорость по сравнению с вакуумом уменьшается пропорционально показателю преломления данной среды $n = c/v$. Если световой поток попадает на границу раздела двух прозрачных сред с различными значениями показателей преломления, то на границе будут наблюдаться отражение и преломление световой волны, определяемые углом падения и соотношением скоростей распространения света в данных средах, или, другими словами, соотношением показателей преломления сред: $n_1 = c/v_1$; $n_2 = c/v_2$, т.е. $n_2/n_1 = v_1/v_2$. При отражении и преломлении световой волны на границе раздела установлены следующие закономерности:

1. Угол падения (φ_1) и отражения (φ_1') равны между собой (рис. 1.1). Напомним, что в оптике отсчет углов проводится по отношению к перпендикуляру к плоскости границы раздела, проведенному из точки пересечения падающего луча и границы раздела.

2. Падающий, отраженный, преломленный лучи и перпендикуляр в точке пересечения падающего луча с плоскостью падения лежат в одной плоскости, которую называют плоскостью падения.

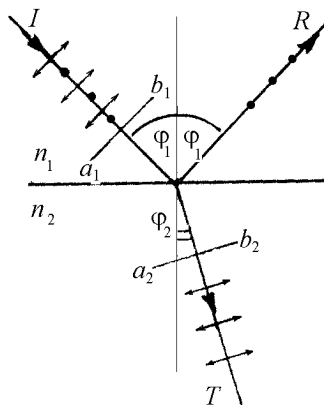
3. Соотношение синусов углов падения и преломления является величиной постоянной и равно относительному показателю преломления:

$$\sin \varphi_1 / \sin \varphi_2 = n_2 / n_1. \quad (1.1)$$

Формула (1.1) — это соотношение Снеллиуса, и согласно нее при прохождении световой волны из среды менее плотной в среду более плотную угол φ_1 будет больше угла φ_2 , а при прохождении из среды более плотной в менее плотную $\varphi_2 > \varphi_1$.

Физический смысл этих неравенств становится понятным из рис. 1.1, на котором показано изменение направления фронта распространения (линия $a_1 - b_1$) падающей и преломленной (линия $a_2 - b_2$) световых волн при прохождении границы раздела. В самом деле, при прохождении границы раздела часть световой волны, уже прошедшая во вторую среду, будет иметь скорость v_2 , а часть волнового фронта в среде 1 — скорость v_1 , вследствие чего будет наблюдаться изменение угла распространения волны в среде 2, т.е. «преломление» светового потока. Нетрудно заметить, что при прохождении световой волны из среды более оптически плотной в среду менее плотную направление фронта световой волны будет изменяться в сторону больших углов преломления по сравнению с углом падения, и для угла $\varphi = \arcsin n_2/n_1$ и называемого критическим световая волна будет направляться вдоль границы раздела, а для $\varphi > \varphi_{кр}$ полностью отражаться обратно в среду 1. Данное явление в оптике называют полным внутренним отражением (ПВО), и оно лежит в основе специального метода исследования нанослоев, так называемого нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), подробно изложенного в п. 3.5.

Рис. 1.1. Отражение и преломление света на границе раздела двух сред, характеризуемых показателями преломления $n_2 > n_1$.



При отражении электромагнитной волны от границы раздела двух сред при $\varphi > 0^\circ$ очевидно, что интенсивности отраженной и преломленной компонент будут зависеть и от направления поляризации волны, т.е. направления плоскости периодического изменения ее вектора электрического поля. Условно направление поляризации световой волны характеризуют по отношению к плоскости падения, проходящей через падающий, отраженный лучи и перпендикуляр к поверхности, проведенный из точки пересечения лучей с плоско-

стью границы раздела сред, и выделяют соответственно параллельно (p или \parallel) и перпендикулярно (s или \perp) поляризованные световые волны. Схематично s - и p -поляризованные электромагнитные волны обозначают, как это показано на рис. 1.1, векторами, лежащими в плоскости падения (p) или направленными перпендикулярно плоскости рисунка (s).

Каждая из монохроматических плоскополяризованных незатухающих световых волн может быть охарактеризована, как известно, следующими величинами: E_0 — максимальной амплитудой, λ — длиной волны и δ — начальной фазой. Зная их, можно определить для момента времени t и координаты x с учетом $\delta = 0$ значение вектора напряженности электрического поля волны

$$E = E_0 \cos 2\pi(t/T - \bar{x}/\lambda), \quad (1.2)$$

где \bar{x} — оптическая длина пути, пройденная волной и равная $\bar{x} = nh$ (n — показатель преломления среды, h — расстояние). Соотношение (1.2) можно записать различными способами. С одной стороны, если ввести понятие круговой частоты $\omega = 2\pi/T$ и волнового числа, обратного длине волны $\kappa = 2\pi/\lambda$, то (1.2) может быть представлено как

$$E = E_0 \cos(\omega t - k\bar{x}). \quad (1.3)$$

С другой стороны, распространение света в различных средах удобно описывать с применением показательных (комплексных) функций. Напомним кратко основные положения комплексного исчисления. Любое число z , в том числе E , можно охарактеризовать точкой на плоскости с координатами x и y , при этом на оси x откладывается величина a , а на оси y — b комплексного числа и тогда $z = a + ib$. Кроме прямоугольных координат положение данной точки можно задать и в полярных координатах, исходя из выражения $z = a + ib = (\cos\varphi + i\sin\varphi) = \rho e^{i\varphi}$, в котором $a = \rho \cos\varphi$; $b = \rho \sin\varphi$; $\rho^2 = x^2 + y^2$; ρ называют модулем комплексного числа, φ — его аргументом. Аргумент φ находят из уравнения $\varphi = b/a$. Для комплексного числа $z = a + ib$ существует ему сопряженное $z = a - ib$ или $\rho e^{-i\varphi}$, произведение которых дает ρ^2 — число вещественное. Используя показательные функции, можно переписать выражение (1.3), характеризующее плоскую электромагнитную волну, в следующем виде:

$$E = E_0 \operatorname{Re} e^{i(\omega t - \kappa x)}, \quad (1.4)$$

где Re означает, что используется только вещественная часть. В дальнейшем мы будем опускать этот символ, хотя будем пользоваться именно вещественной частью комплексного числа.

Кроме значений $E(t, x)$, световую волну характеризуют и интенсивностью, т.е. величиной, которая не зависит от времени и включает в себя максимальный диапазон изменения значений E как в полупериод над осью абсцисс, так и в последующие моменты времени в соответствии с законом косинусов, в полупериод ниже оси абсцисс. С учетом записи (1.4) интенсивность световой волны может быть определена путем умножения комплексного числа (1.4) на сопряженное ему комплексное число $E_0 e^{-i(\omega t - \kappa x)}$ и равна E_0^2 , т.е. квадрату амплитуды.

1.2. Классическая теория оптических свойств твердых тел. Для описания оптических свойств твердых тел в широком спектральном интервале от вакуумного ультрафиолета до дальней ИК области Лоренцом в начале XX в. была предложена теория, основанная на представлении электронов и атомов в твердом теле как совокупности гармонических осцилляторов (т.е. частиц, соединенных упругими возвращающими связями типа пружин), на которые действуют силы, обусловленные внешним переменным электрическим полем.

При рассмотрении твердого тела, помещенного в переменного электрическое поле световой волны, следуя теории Лоренца и монографии К. Борена и Д. Хафмена [1] в которой, на наш взгляд, дано наиболее последовательное изложение классической теории оптических свойств широкого круга твердых тел, включая объемные тела и малые частицы, представим его как совокупность из N одинаковых изотропных и не взаимодействующих осцилляторов, характеризующихся массой m и зарядом e . На каждый из этих осцилляторов в данный момент времени действуют следующие силы: линейная возвращающая сила Kx , где K — постоянная упругости, x — смещение частицы из положения равновесия; тормозящая сила bx (b — постоянная затухания); сила электрического поля E_l . Из классической механики известно, что уравнение движения такого осциллятора есть

$$m\ddot{x} + b\dot{x} + Kx = eE_0 \exp(i\omega t) \quad (1.5)$$

Решением этого уравнения является

$$x = -\frac{(e/m)E_0 \exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad \gamma = b/m, \quad \omega_0^2 = K/m. \quad (1.6)$$

При $\gamma \neq 0$ коэффициент пропорциональности между x и E комплексен, а это значит, что смещение частицы и изменение поля происходят не в фазе. Возможные варианты соотношения фаз становятся понятными, если представить смещение частицы как

$$Ae^{i\theta} (eE/m), \quad (1.7)$$

включающее амплитуду смещения A и фазу θ

$$A = \frac{1}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]^{1/2}}, \quad \theta = \arctg \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (1.8)$$

Очевидно, что амплитуда максимальна при $\omega = \omega_0$, причем ее пиковая величина обратно пропорциональна γ (конечно, при условии $\gamma \ll \omega_0$). На низких частотах ($\omega \ll \omega_0$) значения $Q \approx 0^\circ$, т.е. фаза осциллятора совпадает с фазой электрического поля, а на высоких частотах сдвинута по отношению к нему на 180° . Причем ее изменение происходит в узкой области вблизи резонансной частоты. Перейдем теперь от одного осциллятора, имеющего наведенный дипольный момент, равный P , к твердому телу — совокупности из N осцилляторов. Суммарный дипольный момент будет равен

$$NP = Nex, \quad P = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \varepsilon_0 E \quad (1.9)$$

где ω_p — плазменная частота: $\omega_p^2 = Ne^2 / m\varepsilon_0$.

Если считать $P = \varepsilon_0 \chi E$, то

$$\varepsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (1.10)$$

и далее

$$\varepsilon' = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (1.11)$$

Из этих уравнений следует, что при $\gamma \ll \omega_0$ максимум ε'' приходится на частоту ω_0 . Другие взаимосвязи между величинами, ε' , ε'' и ω наиболее наглядно иллюстрируются рис. 1.2.

При описании диэлектрических свойств твердого тела соотношение (1.10) можно получить и с точки зрения аппарата квантовой механики. Действительно, свет можно представить не только, как следует из классической модели, в виде электромагнитной волны, но и как совокупность фотонов с энергией E . Очевидно, что между этими подходами существует связь через уравнение $E = \hbar\nu$, где \hbar — постоянная Планка. Попадая в твердое тело фотон может передать ему энергию и импульс в виде, например, фонона. Квантово-механическую модель диэлектрических свойств твердого тела с точки зрения физики фононов можно описать как

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{(Ne^2/m)S_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (1.12)$$

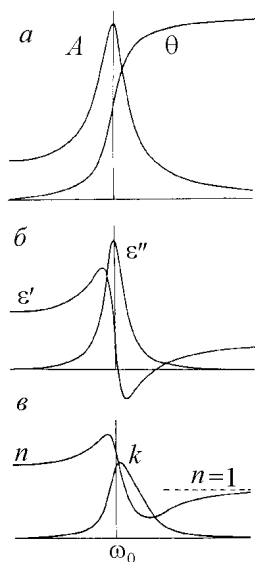


Рис. 1.2. Частотная зависимость амплитуды осциллятора (а), диэлектрической проницаемости (б) и оптических постоянных (в) поглощающей среды.

При $j = 1$ данная формула совпадает с формулой (1.10), полученной на основе классической модели, однако интерпретация величин в этих формулах совершенно различна. Если в классической модели ω_0 — частота гармонического осциллятора, то в квантово-механической ω_{ij} — деленная на \hbar разность энергетических уровней основного и возбужденного состояний; если в классической γ — множитель ослабления, аналогичный затуханию при движении в вязкой жидкости, то в квантово-механической он связан с вероятностью

перехода во все другие квантовые состояния. Сила осциллятора S_{ij} представляет собой вероятность возбуждения из состояния i в состояние j и выражается через матричный элемент дипольного момента.

Таким образом, при анализе оптических свойств твердых тел существует в первом приближении возможность использо-

вать математический аппарат классической теории оптических свойств и не слишком ошибаться.

1.3. Оптические свойства металлов, полупроводников и диэлектриков в УФ, видимой и ИК областях спектра. Оптические свойства веществ, проводящих электрический ток, заметно отличаются от свойств диэлектриков. Схематично данные различия могут быть описаны следующим образом. Так, у проводников в структуре имеется огромное число электронов и бесконечное множество энергетических состояний и уровней, которые они могут занимать. Однако из-за периодичности кристаллической решетки проводника энергетические состояния электронов группируются в энергетические зоны, между которыми может быть энергетическая щель — запрещенная для электронов зона. Поэтому проводимость будет определяться не только количеством слабосвязанных электронов в структуре, но и числом вакантных мест при их перемещении. Наибольшее число таких мест, естественно, будет наблюдаться, если зона электронных состояний заполнена не полностью или же если зона заполненных электронных состояний энергетически перекрывается с другой свободной энергетической зоной. Под действием электрического поля в таком веществе электроны могут перейти в соседние не занятые состояния и, таким образом, может возникнуть электрический ток. Именно такая ситуация характерна для металлов.

Наличие большого числа слабосвязанных электронов в металлах будет определять их взаимодействие с электрическим полем световой волны в широком диапазоне частот от видимой до дальней ИК области. Как известно, металлы в этой спектральной области характеризуются высокой отражательной способностью, которая согласно микроскопической теории оптических свойств объясняется поглощением световой волны электронами проводимости с последующим ее быстрым переизлучением возбужденными волной электронами.

Что касается поглощения света полупроводниками и диэлектриками, то оно может наблюдаться только для спектрального диапазона, характеризуемого энергиями квантов большими, чем ширина запрещенной зоны между заполненным электронами энергетическим уровнем и свободным. Для полупроводников ширина запрещенной зоны составляет единицы и де-

сятые доли электронвольта, поэтому «край полосы поглощения» для них находится соответственно в видимой или ближней ИК области спектра, например для нелегированного монокристаллического кремния приблизительно при 9000 см^{-1} . В более низкочастотной спектральной области данные вещества будут прозрачными, а в высокочастотной — поглощающими. Для диэлектриков ширина запрещенной зоны составляет около 10 эВ и более, что соответствует энергии кванта света из дальней УФ области. А это значит, что диэлектрики в видимой области спектра будут прозрачными.

Рассмотрим закономерности изменения оптических свойств металлов, полупроводников и диэлектриков более подробно на основе модели гармонических осцилляторов Лоренца. В металлах с учетом высокой подвижности электронов величину K в уравнении (1.6) можно считать равной нулю, и тогда при $\omega_0 = 0$ диэлектрическая проницаемость будет равна

$$\hat{\varepsilon} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (1.13)$$

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \gamma^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\omega_p \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) отвечает так называемому «приближению Друде», описывающему оптические свойства металлов со слабо-связанными электронами. Если такие электроны вывести из состояния равновесия, направив на металл пучок света, то в данный момент времени внутри металла возникнут неравномерное распределение электронной плотности и локальное электрическое поле, которое будет стремиться восстановить нейтральность заряда. Но электроны по инерции будут проходить положение равновесия, в результате чего возникнет колебание электронной плотности с частотой $\omega_p = Ne^2/(m\varepsilon_0)$, где N — концентрация свободных электронов. При $\omega = \omega_p$ диэлектрическая проницаемость Друде обращается в нуль.

Колебания электронной плотности при этой частоте можно представить как «продольные» коллективные колебания электронного газа, возникающие за счет действия дальнедействующих кулоновских сил. Согласно общепринятой терминологии такие колебания называют плазменными. На квантово-механическом языке в данном случае говорят о возбуждении

плазменных колебаний и рождении плазмона. Очевидно, одним из условий его существования является $\tau > 2/\gamma$ (τ — время жизни плазмона). Для большинства металлов это условие выполняется. Вместе с тем $\gamma \ll \omega_p$ и поэтому хорошим приближением является

$$\varepsilon' \approx 1 - \omega_p^2 / \omega^2, \quad \varepsilon'' \approx \omega_p \gamma / \omega^2. \quad (1.15)$$

Это соотношение говорит о том, что на высоких частотах при $\omega_p < \omega$ металлы ведут себя аналогично полупроводникам и диэлектрикам, и основной вклад в спектр вносят только межзонные переходы. На частотах $\omega = \omega_p$ $\varepsilon'' = 1$ и $\varepsilon' = 0$, откуда следует, что на этих частотах металлы должны быть прозрачны. Однако при $\omega < \omega_p$ ε' велико и отрицательно, ε'' тоже велико и их значения монотонно изменяются с уменьшением частоты. На этих частотах из-за малых значений n и больших значений k коэффициент отражения от металла принимает значения близкие к 100 %. Следует отметить, что модель Друде может быть применена не только к металлам, но и к легированным полупроводникам. Например, для легированного кремния плазменная частота может составлять 0,1 эВ.

Однако данная модель не дает хороших результатов при рассмотрении оптических свойств ряда металлов, в частности Ag и Cu, при частотах, превышающих ω_p . Для них вопреки предсказаниям теории в высокочастотной области наблюдаются сравнительно интенсивные полосы отражения. Детальный анализ их природы выходит за тему настоящего изложения; отметим только, что с позиций классической теории оптических свойств указанный эффект может быть объяснен с точки зрения представлений не свободных, а «связанных» электронов.

Рассмотрим далее оптические свойства диэлектриков в ИК области спектра. Напомним, что данные вещества не имеют электронов проводимости и, как правило, прозрачны в видимой и ближней ИК области спектра. В тоже время в средней и дальней ИК областях в спектрах можно выделить множество полос поглощения, которые относятся не к электронным, как в случае полупроводников и металлов, осцилляторам, а к ионным, также описываемым на основе модели классического осциллятора Лоренца. В формуле (1.10) вместо 1 следует использовать значение диэлектрической проницаемости на частотах меньших, чем частоты электронных возбуждений. Как правило, в качестве

такой величины берут ε_∞ — диэлектрическую проницаемость в видимой области спектра.

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_t - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (1.16)$$

В (1.16) также заменяем ω_0 на ω_t — частоту поперечной оптической моды в кристалле диэлектрика, а через ω_p обозначим величину $Ne^2/(m\varepsilon_0)$, плазменную частоту ионных осцилляторов в решетке, а не электронных. Поскольку масса электрона в тысячи раз меньше массы ионов, то частота будет в тысячи раз меньше, чем плазменная частота электронов в металле, и будет находиться в средней и дальней ИК областях спектра.

В качестве примера ИК спектра вещества, сравнительно хорошо описываемого одноосцилляторной моделью, рассмотрим спектр отражения кристалла NaCl, имеющего кристаллическую решетку кубической симметрии (рис. 1.3).

Такой спектр характеризуется интенсивной полосой отражения в области аномальной дисперсии оптических постоянных и соответственно мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости. Как следует из сравнения формы полосы в спектре отражения и зависимостей n_2 и k_2 от частоты, минимальные величины коэффициента отражения кристалла со стороны высоких частот полосы отражения находятся вблизи точки равенства значений оптических постоянных, т. е. точки при которой $\varepsilon' = 0$, а максимальные — лежат в более низкочастотной области вблизи максимальных значений n_2 и k_2 , или, другими словами, максимальных значений функции ε'' .

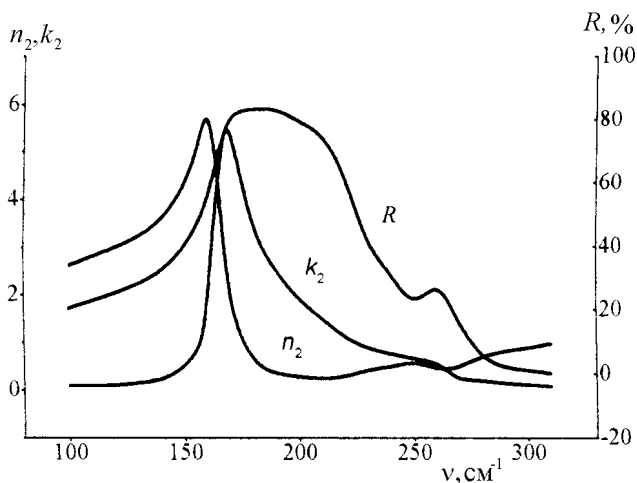


Рис. 1.3. Расчетный ИК спектр отражения кристалла NaCl, вычисленный при $\varphi = 10^\circ$ по уравнению (1.26) для значений n_2 и k_2 , взятых из справочника [2].

Характерно, что максимум k_2 соответствует частоте так называемых поперечных колебаний ионов в кристалле отличительной чертой которых, как это следует из рис. 1.4, является изменение дипольного момента локальной области кристалла.

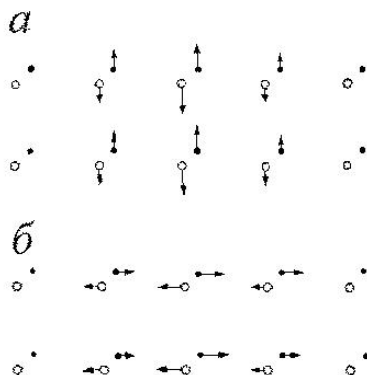


Рис. 1.4. Схема движения ионов в кристалле при поперечном (а) и продольном оптических колебаниях (б).

На рис. 1.4 показан также другой тип движения ионов в кристалле — так называемые продольные колебания, происходящие при смещении ионов из положения равновесия вдоль распространения волны. При таком движении не наблюдаются изменение дипольного момента и, естествен-

но, взаимодействие электрического поля световой волны и ионов, совершающих в решетке периодические продольные смещения. Однако, как следует из детального рассмотрения закономерностей динамики решетки кристаллов при частоте продольного колебания $\varepsilon' = 0$ [3, 4] и поэтому данная частота может быть определена из спектра отражения кристалла по точке перегиба со стороны высоких частот на той части спектральной кривой, при которой наблюдается наиболее резкий спад интенсивности полосы. Важным следствием анализа движения ионов в кристаллической решетке является также вывод о больших значениях частот продольных колебаний по сравнению с поперечными. Действительно, как можно заметить из рис. 1.4, для смещения иона из положения равновесия вдоль химической связи требуется большая энергия, чем для смещения поперек связи. Другим результатом, на который следует обратить внимание при изучении закономерностей интерпретации ИК спектров нанослоев, является взаимосвязь между частотами продольных и поперечных колебаний, установленная в известном соотношении Лиддена-Сакса-Теллера. Для ее выяснения примем $\gamma = 0$. Тогда уравнение (1.16) можно записать как

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{\omega_l^2 - \omega^2}. \quad (1.17)$$

И далее, приняв частоту ω равной частоте ω_l , при которой $\varepsilon' = 0$, получим:

$$\omega_l^2 = \omega_t^2 + \frac{\omega_p^2}{\varepsilon_{0l}}. \quad (1.18)$$

Для частот, более низких по сравнению с ω_t диэлектрическая проницаемость стремится к ε_{0v} :

$$\varepsilon_{0v} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{\omega_l^2}. \quad (1.19)$$

Объединяя уравнения (1.18) и (1.19), получим соотношение Лиддена-Сакса-Теллера

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} = \frac{\varepsilon_{0v}}{\varepsilon_{\infty}}. \quad (1.20)$$

1.4. Уравнения Френеля для границы раздела двух сред. При отражении и преломлении световой волны на границе раздела двух прозрачных изотропных сред интенсивности отраженной и преломленной волн можно определить по формулам Френеля, выведенным в 1821 г. на основе представлений об упругом эфире и обоснованным позднее в электромагнитной теории света с использованием уравнений Максвелла:

$$\begin{aligned} r_s &= -\frac{\sin(\varphi_i - \varphi_r)}{\sin(\varphi_i + \varphi_r)}, & r_p &= -\frac{\operatorname{tg}(\varphi_i - \varphi_r)}{\operatorname{tg}(\varphi_i + \varphi_r)} \\ t_s &= \frac{2 \sin \varphi_r \cos \varphi_i}{\sin(\varphi_i + \varphi_r)}, & t_p &= \frac{2 \sin \varphi_r \cos \varphi_i}{\sin(\varphi_i + \varphi_r) \cos(\varphi_i - \varphi_r)} \end{aligned} \quad (1.21)$$

Где r_s , r_p , t_s и t_p — амплитудные коэффициенты отражения и поглощения s и p поляризованного света. Формулы Френеля (1.21) могут быть использованы и для описания отражения и преломления света на границе раздела прозрачных и изотропных поглощающих сред. Для этого в соответствии с представлениями электродинамики поглощающую среду следует охарактеризовать комплексным показателем преломления $\hat{n} = n - ik$. Его действительная часть (n — показатель преломления) будет определять скорость распространения световой волны в веществе, а мнимая часть (k — коэффициент поглощения) затухание волны. Однако замена n на \hat{n} в формулах (1.21) приводит к их значительному усложнению, так как угол преломления и амплитуда электрического поля также становятся комплексными величинами. Рассмотрим наиболее простой случай отражения на границе раздела двух сред, когда φ равен 0° . Для этого угла амплитудные коэффициенты отраженной и преломленной волн для s - и p -компонент становятся одинаковыми и принимают следующий вид:

$$r_s = r_p = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad t_p = t_s = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}. \quad (1.22)$$

Энергетические коэффициенты отражения и пропускания, регистрируемые на практике спектрофотометром будут равны

$$R = |r|^2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad T = \frac{n_2}{n_1} |t|^2 = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (1.23)$$

Если среда 2 является поглощающей, то в формулах (1.21) сле-

дует заменить действительное значение угла преломления на комплексное:

$$\sin \varphi_2 = \frac{n_1 \sin \varphi_i}{n_2 - ik_2}.$$

Тогда получим $r_s = r_p = \frac{n_2 - n_1 + ik_2}{n_2 + n_1 - ik_2}$, и далее

$$R = |r|^2 = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2}. \quad (1.24)$$

Из этих формул следует, что интенсивность отраженного света при $\varphi = 0^\circ$ будет тем выше, чем большее значение n или k будет иметь среда 2. Рассмотрим более подробно на конкретных примерах отражения света от поверхности диэлектрика (кварца), полупроводника (кремния) и металла (алюминия) влияние на коэффициенты отражения оптических свойств среды 2. Напомним, что показатель преломления воздуха может приближенно считаться равным единице, а значения оптических постоянных кварца, кремния и алюминия можно задать из справочника [2].

	Кварц	Кремний	Алюминий
λ , нм	435,8	440	450
n	1,4666	4,67	0,51
k	0	0,13	5,00
R_0	0,036	0,361	0,784

Как можно заметить из сравнения данных результатов коэффициент отражения R_0 имеет наибольшие значения для границы раздела, характеризуемой максимальными величинами $\Delta n = n_2 - n_1$ и $\Delta k = k_2 - k_1$. В самом деле, при $\Delta n = 0$ и $\Delta k = 0$ границы раздела для света не существует, и его распространение в среде определяется только абсолютными значениями n и k среды. Более сложные закономерности наблюдаются при отражении света при угле падения φ , отличном от 0. Как показывают вычисления по уравнениям (1.21), приведенные на рис. 1.5 зависимости $R(\varphi)$ оказываются различными для s - и p -поляризованного света.

Так, для s -поляризованной световой волны, имеющей вектор электрического поля, изменяющийся в плоскости границы

раздела сред, наблюдается плавное увеличение R_0 с увеличением угла падения φ . В то же время для p -поляризованной волны зависимости R_0 от φ имеют различный характер для каждой из рассматриваемых на рис. 1.5 границ раздела.

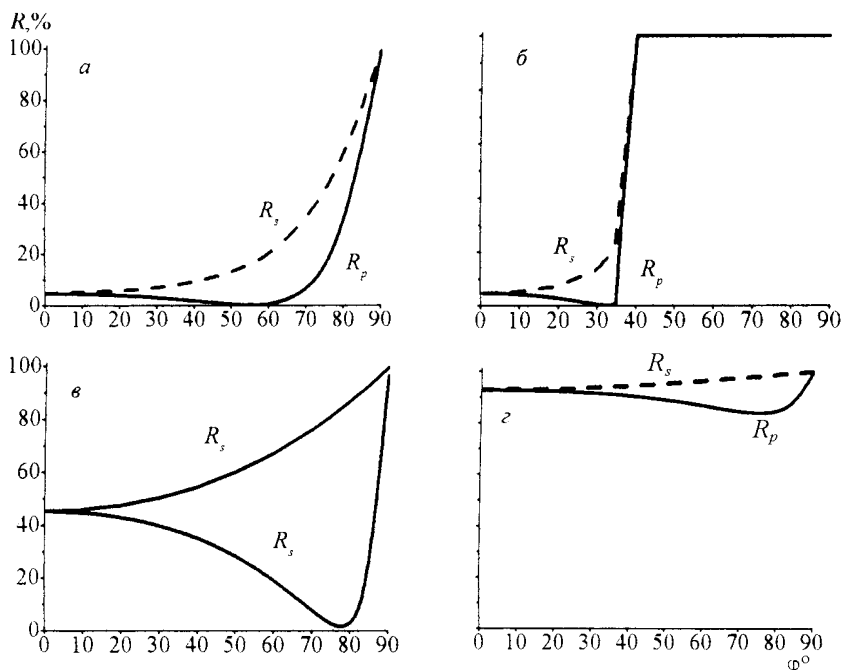


Рис. 1.5. Влияние угла падения на коэффициенты отражения света от границы раздела двух сред: а — воздух- α -кварц ($\lambda = 405$ нм, $n_{\text{кв}} = 1,557$); б — α -кварц-воздух ($\lambda = 405$ нм); в — воздух-кремний ($\lambda = 410$ нм, $n_{\text{Si}} = 5,4$, $k_{\text{Si}} = 0,17$); г — воздух-алюминий ($\lambda = 400$ нм, $n_{\text{Al}} = 0,4$, $k_{\text{Al}} = 4,45$).

Например, для кварца при $\varphi = \arctg n_2/n_1$, называемым углом Брюстера ($\varphi_{\text{Бр}}$), величина $R = 0$. Для этого угла все p -поляризованное излучение проходит через границу раздела воздух-кварц и не отражается на ней. Характерно, что при $\varphi_{\text{Бр}}$ преломленный и прошедший через границу раздела луч расположен по отношению к отраженному s -поляризованному лучу

под равным 90° углом и именно для него наблюдается пространственное разделение s - (отраженного) и p - (преломленного) поляризованных лучей.

Как известно, данный эффект пространственного разделения лучей лежит в основе устройства специальных поляризаторов, выделяющих из неполяризованного света компоненту, поляризованную в требуемом направлении.

Следует отметить, что равенство 0 интенсивности отраженной при $\varphi_{\text{Бр}}$ p - компоненты наблюдается только при отражении света на границе раздела двух прозрачных сред. Если среда 2 является поглощающей (см. рис.1.5, в, г), то даже при $\varphi_{\text{Бр}}$ в направлении отраженного луча наряду с s -компонентой будет попадать и p -компонента и величина ее интенсивности будет тем больше, чем больший коэффициент поглощения k будет иметь среда 2.

Однако даже для материалов, имеющих наибольшее значение коэффициента поглощения, а именно для металлов, при углах близких к $\varphi_{\text{Бр}}$, называемому в случае металлов главным углом падения металла, интенсивности отраженного p -поляризованного излучения будут наименьшими.

1.5. Уравнения Френеля для границы раздела двух сред с одно-, двух- и более многозонным переходным слоем. Если на границе раздела двух сред присутствует, как показано на рис. 1.6, переходный слой толщиной d_2 , меньшей или кратной длине волны света, образованный в самом простом случае из изотропного прозрачного или поглощающего вещества с оптическими постоянными n_2 и k_2 , то уравнения Френеля, описывающие отражение, преломление и поглощение света на такой границе раздела, могут быть записаны следующим образом [5]:

$$r_{s,123} = \frac{r_{s,12} + r_{s,23}e^{-2i\beta}}{1 + r_{s,12}r_{s,23}e^{-2i\beta}}, \quad r_{p,123} = \frac{r_{p,12} + r_{p,23}e^{-2i\beta}}{1 + r_{p,12}r_{p,23}e^{-2i\beta}}, \quad (1.25)$$

$$\beta = \frac{2\pi n_2 d_2 \cos \varphi_2}{\lambda},$$

а энергетический коэффициент отражения согласно [6] как

$$R = \left| \frac{(\beta_1 - \beta_2)(\beta_2 + \beta_3) \exp(4\pi\chi_2 d / \lambda) + (\beta_1 + \beta_2)(\beta_2 - \beta_3)}{(\beta_1 + \beta_2)(\beta_2 + \beta_3) \exp(4\pi\chi_2 d / \lambda) + (\beta_1 - \beta_2)(\beta_2 - \beta_3)} \right|^2, \quad (1.26)$$

$\chi_i = \sqrt{\varepsilon_1 \sin^2 \varphi_1 - \hat{\varepsilon}_i}$, $\hat{\varepsilon}_i = n_i^2 - k_i^2 + 2in_i k_i$, где $\beta_i = \chi_i$ в s -поляризованном излучении и ε_i / χ_i в p -поляризованном.

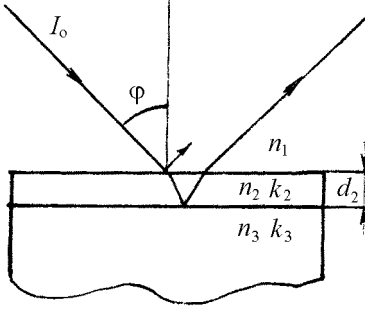


Рис. 1.6. Схема отражения и преломления света на границе раздела двух сред 1 и 3 с переходным слоем, характеризующимся оптическими постоянными n_2 и k_2 и толщиной d_2 .

Если анализируемый слой имеет толщину d_2 много меньшую, чем длина волны света λ , то в этом случае с учетом $e^{-2i\beta} = 1 - 2i\beta$ возможно сле-

дующее упрощение уравнений (1.25) и (1.26) [7]:

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}(1 - 2i\beta)}{1 + r_{12}r_{23}(1 - 2i\beta)}, \quad (1.27)$$

$$\frac{r_{123}}{r_{12}} = \frac{1 - 2i\beta[r_{23} / (r_{12} + r_{23})]}{1 - 2i\beta[r_{12}r_{23} / (1 + r_{12}r_{23})]}. \quad (1.28)$$

Следует учесть, что для прозрачной окружающей среды показатель преломления n_0 действительная величина, и поэтому уравнения (1.27) и (1.28) могут быть преобразованы к виду:

$$\frac{R_s(d)}{R_s(0)} = 1 + \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\hat{\varepsilon}_2 \cos^2 \varphi_2 - \hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_3}{\varepsilon_1 \cos^2 \varphi_1 - \hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_3} \right), \quad (1.29)$$

$$\frac{R_p(d)}{R_p(0)} = 1 + \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\hat{\varepsilon}_2 \cos^2 \varphi_2 - \hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_3}{\hat{\varepsilon}_3 \cos^2 \varphi_1 - \varepsilon_1 \cos^2 \varphi_3} \right), \quad (1.30)$$

где $\hat{\varepsilon}_2$ и $\hat{\varepsilon}_3$ — диэлектрические проницаемости вещества слоя и подложки, определяемые как $\hat{\varepsilon}_j = n_j - ik_j$ ($j = 2, 3$).

Дальнейшее упрощение с учетом $\hat{\varepsilon}_2 \ll \hat{\varepsilon}_3$ дает [8]:

$$R_p = R_0 \exp(-8\pi d \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi \operatorname{Im} \hat{\alpha}_{\text{сл}}) \quad (1.31)$$

где $\operatorname{Im} \hat{\alpha}_{\text{сл}} = \varepsilon_2'' |\hat{\varepsilon}_2|^{-2}$.

При анализе поглощения света в слое на поверхности подложки - среде уравнения (1.29) и (1.30) проще представить не как взаимосвязь оптических постоянных с энергетическим коэффициентом отражения, а как взаимосвязь с относительным коэффициентом отражения $\Delta R = (R_0 - R)/R_0$, так называемым фактором поглощения, определяемым как отношение разницы энергетических коэффициентов отражения подложки без слоя R_0 и со слоем R к энергетическому коэффициенту отражения чистой подложки (рис.1.7). Тогда уравнения (1.29) и (1.30) согласно [7] могут быть представлены как:

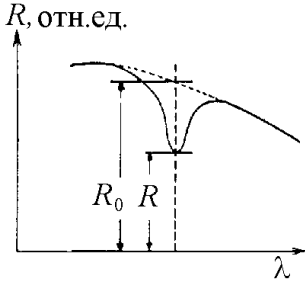


Рис. 1.7. Модельный спектр отражения света от границы раздела двух сред.

R_0 — коэффициент отражения от подложки без слоя, R_1 — коэффициент отражения от подложки со слоем в максимуме полосы поглощения слоя.

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{1 - \hat{\varepsilon}_2} \right), \quad (1.32)$$

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{8\pi d n_1 \cos \varphi}{\lambda} \operatorname{Im} \left\{ \frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{1 - \hat{\varepsilon}_3} \left[\frac{1 - (1/\hat{\varepsilon}_2 \hat{\varepsilon}_3)(\hat{\varepsilon}_2 + \hat{\varepsilon}_3) \sin^2 \varphi}{1 - (1/\hat{\varepsilon}_2)(1 + \hat{\varepsilon}_3) \sin^2 \varphi} \right] \right\}. \quad (1.33)$$

Известны также уравнения Френеля, полученные Р. Гринлером [9] для фактора поглощения, определяемого как $\Delta R = (R'_0 - R)/R'_0$, где R'_0 — энергетический коэффициент отражения на частотах прозрачности анализируемого слоя, однако в дальнейшем мы будем использовать только уравнения (1.29) и (1.30).

Для двухзонного переходного слоя, состоящего из слоев толщиной d_2 и d_3 с оптическими постоянными, соответственно,

n_2 и k_2 и n_3 и k_3 , наиболее удобное для вычислений уравнение получено Е.А. Виноградовым с соавторами [10]:

$$\frac{\Delta R}{R} = 1 - \left| \frac{(\beta_1 - \beta_2)M + (\beta_1 + \beta_2)N}{(\beta_1 + \beta_2)M + (\beta_1 - \beta_2)N} \right|^2, \quad (1.34)$$

$$M = (\beta_2 + \beta_3)(\beta_3 + \beta_4) + (\beta_2 - \beta_3)(\beta_3 - \beta_4) \exp(-2\chi_3 \frac{\omega d_3}{c}),$$

$$N = \left[(\beta_2 - \beta_3)(\beta_3 + \beta_4) + (\beta_2 + \beta_3)(\beta_3 - \beta_4) \exp(-2\chi_3 \frac{\omega d_3}{c}) \right] \exp(-2\chi_2 \frac{\omega d_2}{c})$$

(индекс 1 относится к внешней среде, 2 и 3 к внешнему и внутреннему слоям, 4 — к внутренней среде).

Кроме уравнений (1.26)–(1.34), связывающих оптические свойства слоя и окружающих его сред с коэффициентами отражения света от подложки со слоем, получены, например, в работах [11, 12], уравнения, связывающие данные оптические свойства с коэффициентами пропускания света через слой и среду:

$$T = \frac{16n_1n_3(n_2^2 + k_2^2)}{bde^{2k_2\rho} + ace^{-2k_2\rho} + \cos n_2\rho + 2v \sin n_2\rho}, \quad (1.35)$$

Где коэффициенты

$$\frac{a}{d} \} = (n_2 \pm n_1)^2 + k_2^2; \quad \frac{b}{c} \} = (n_2 \pm n_3)^2 + (k_2 \pm k_3)^2, \quad \rho = 4\pi d / \lambda,$$

$$v = 2k_2(n_3 + n_1)(n_2^2 + k_2^2 - n_1n_3) - 2k_3[k_2k_3 - 4(n_1^2 - n_2^2 - k_2^2)],$$

$$t = (n_1^2 + n_3^2 + k_3^2)(n_2^2 + k_2^2) - n_1^2(n_1^2 + k_3^2) + 4n_1k_2(k_2n_3 - n_1k_3).$$

При наклонных углах падения в формуле (1.35) значения n и k заменяют для s -поляризованного излучения на p и q (последние определяют из системы уравнений $p^2 - q^2 = n^2 - k^2 - n_1 \sin^2 \varphi$, $pq = nk$), а для p -поляризованного - на A и B ($A = p\{1 + n_1^2 \sin^2 \varphi / (p^2 + q^2)\}$, $B = q\{1 - [n_1^2 \sin^2 \varphi / (p^2 + q^2)]\}$. Индекс 1 относится к внешней среде, 2 — к слою, 3 — к подложке.

Следует отметить, что с помощью уравнений (1.26), (1.29–1.34) и (1.35) можно установить взаимосвязь не только между величинами, T , R и диэлектрической проницаемостью или оптическими постоянными слоя и окружающих его сред, но

и в приближении модели гармонического осциллятора (1.16), задав соотношение между диэлектрическими свойствами и параметрами осциллятора такими как его сила S , затухание γ и частота ω_0 , взаимосвязь между коэффициентами R или T и параметрами осциллятора.

Подводя итог изложению материала об уравнениях Френеля следует отметить формулы, полученные В. Хансенom [13, 14], которые дают возможность вычислить не только значения коэффициентов отражения и пропускания для сколь угодно сложных многослойных структур, но и определить напряженность электрических полей световых волн на границах раздела. Однако их изложение далеко выходит за рамки настоящего пособия. В качестве одного из изданий, которое подробно рассматривает этот вопрос можно порекомендовать, например [15].

1.6. Закономерности отражения света от шероховатой поверхности твердых тел и дисперсной среды. Если граница раздела двух сред не является, как это было рассмотрено в пп. 1.1–1.5, идеально гладкой, то в световом потоке, отраженном от нее можно выделить две компоненты (рис. 1.8).

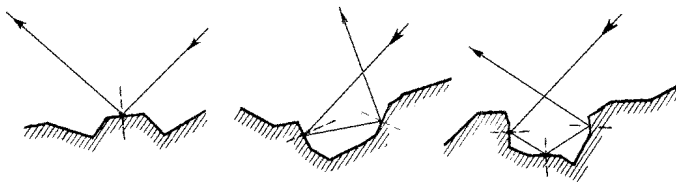


Рис. 1.8. Схема отражения света от шероховатой поверхности.

Одна из них обусловлена отражением от внешней границы и именно от тех ее частей, которые имеют грани, расположенные в направлении «усредненной» общей границы раздела. Поэтому интенсивность данной компоненты и ее угловая зависимость подчиняются законам зеркального отражения и могут быть определены по формулам Френеля, приведенным в пп. 1.4 и 1.5. Другая компонента обусловлена отражением от плоскостей, имеющих направление, отличное от этой «усредненной» границы, а для дисперсного вещества и проникновением света

во внутрь и многократного диффузного рассеяния в нем. Для такой части светового потока не существует общей теории, хотя все формулы включают в той или иной форме закон косинусов Ламберта, который феноменологически сформулирован на основании того факта, что шероховатая (или иначе матовая поверхность), освещенная с постоянной интенсивностью, кажется равномерно освещенной при любом угле наблюдения. Согласно закону косинусов яркость не поглощающей матовой поверхности определяется уравнением

$$B = (I_0/\pi) \cos \alpha \cos \theta, \quad (1.36)$$

где I_0 — яркость при нормальном освещении; α — угол падения света; θ — угол наблюдения. Очевидно, что индикатриса отраженного света представляет собой сферу, а диффузно — отраженное излучение оказывается неполяризованным, независимо от того, поляризовано ли падающее.

Рассмотрим закономерности образования диффузно-рассеянной компоненты более подробно. Из общих соображений следует, что свет, прошедший при отражении от дисперсного вещества вовнутрь, должен многократно рассеиваться отдельными частицами дисперсного вещества и далее частично возвращаться к границе раздела и наружу. Его интенсивность будет определяться коэффициентом поглощения K элементарного объема и его показателем рассеяния S , зависящим от размера, формы частиц, их насыпной плотности и показателя преломления вещества частиц. Среднюю глубину проникновения света в дисперсное вещество определяют как расстояние, на котором его интенсивность уменьшается в e раз и она, как следует из закона Бугера-Ламберта-Бера $I = I_0 e^{-k\bar{d}}$, оказывается связанной с коэффициентом поглощения k соотношением $\bar{d} = 1/k$. Соответственно сильно поглощающим дисперсным образцом считается тот, для которого $\bar{d} = 1/k < \lambda$, а слабо поглощающим — для которого $\bar{d} = 1/\lambda > k$.

Для слабо поглощающих образцов \bar{d} велико и свет глубоко проникает в образец. Следовательно, несмотря на малую величину k , возможно сильное поглощение света дисперсным образцом. Для сильно поглощающих \bar{d} мало и большая часть излучения претерпевает зеркальное отражение от поверхности. Это объясняет необычный на первый взгляд результат, что

сильно поглощающие вещества могут поглощать очень малую часть падающего на них света, а слабо поглощающие — сравнительно большую часть. Вместе с тем, степень поглощения света в дисперсном веществе будет зависеть также и от размера его частиц. Например известно, что более тонко размолотый порошок CuSO_4 имеет менее яркую голубую окраску. Это становится понятным с учетом большего диффузного рассеяния света в случае более мелких частиц и, как следствие, меньшей глубины проникновения света в образец.

Одним из наиболее распространенных подходов к теоретическому анализу поведения света в рассеивающей среде состоит в решении системы дифференциальных уравнений первого порядка, которая описывает уменьшение интенсивности в образце вследствие поглощения и рассеяния. В начале 30-х годов П. Кубелка и Ф. Мунк, а также М. Гуревич на основе этого подхода установили взаимосвязь между величинами K и S рассеивающей среды, физический смысл которых пояснен выше, и коэффициентом диффузного отражения (R_D), экспериментально измеряемым на опыте:

$$f_D = (1 - R_D)^2 / 2R_D = K / S. \quad (1.37)$$

На практике R_D для образцов измеряют по отношению к стандарту, имеющему в широком спектральном диапазоне коэффициент отражения R близкий к 1. Как правило, в качестве таких стандартов в видимой и ультрафиолетовой областях используют порошки MgO , MgCO_3 или BaSO_4 .

Как следует из уравнения (1.37) функция f_D , называемая функцией поглощения, оказывается в пропорциональной зависимости с коэффициентом поглощения k вещества слоя, а это значит, что выполнив регистрацию спектра в диффузно рассеянном излучении и построив зависимость функции поглощения от длины волны света фактически можно получить спектр поглощения данного вещества. Его отличие от «истинного» спектра поглощения будет состоять только в поправке на величину S .

При проведении по спектрам диффузного отражения количественного фотометрического анализа, аналогично закону Бугера-Ламберта-Бера величину K можно связать с k — молярным коэффициентом экстинкции и C — молярной концентрацией соотношением $K = 2,3kC$. Однако экспериментальная проверка

данного уравнения указывает на его ограничение по концентрации исследуемого вещества из-за эффекта так называемого «оптического насыщения», который связан с нелинейной зависимостью оптической плотности от концентрации в области сравнительно больших значений оптической плотности.

Наиболее вероятное объяснение наблюдаемых результатов при диффузном рассеянии света дисперсным веществом может быть проведено с точки зрения модели «многоходовой кюветы», основанной на аналогии между многоходовой жидкостной или газовой кюветой с плоскопараллельными окнами и набором дисперсных частиц в рассеивающем свет веществе, каждую из которых можно представить как одну из кювет. Очевидно, что в рамках такой модели характер спектра диффузного отражения будет зависеть от размера и формы частиц дисперсного вещества и его оптических свойств (показателя преломления и коэффициента поглощения). При исследовании поглощающих дисперсных веществ, помещенных в матрицу прозрачного дисперсного вещества, существенным также является и взаимное соотношение как размера частиц, так и их оптических свойств. При этом возможные варианты исследуемых дисперсных веществ могут быть представлены в соответствии со следующей классификацией:

- 1) прозрачное вещество с размером частиц, как много меньшим, так и соизмеримым или большим, чем длина волны света. К числу подобных веществ, например, относятся порошки прозрачных в УФ и видимой областях спектра оксидов Al или Si, в спектре которых не наблюдаются полосы поглощения и поэтому общий ход коэффициента отражения от таких объектов определяется только эффектами рассеяния;

- 2) слабо или сильно поглощающие вещества, в качестве примеров которых можно привести, соответственно, силикатные стекла, содержащие примеси *d*- или *f*-элементов. Для слабо поглощающих веществ спектр диффузного отражения соответствует спектру пропускания данного вещества. Более сложной, однако, является интерпретация спектров сильно поглощающих веществ и в настоящий момент она может быть проведена в соответствии с представлениями теории Г. Ми (см. стр. 30);

- 3) вкрапления поглощающего вещества в дисперсное прозрачное. Примером таких веществ может являться дисперсный слабо поглощающих оксид, в частности окрашенное в видимой

области стекло, помещенное в матрицу дисперсного прозрачного вещества, например кварцевого стекла. Спектр диффузного отражения такой смеси может быть интерпретирован в соответствии с закономерностями, отмеченными в варианте 2. Если помещенное в прозрачную матрицу вещество является сильно поглощающим, в качестве примера которого могут быть приведены коллоидные растворы благородных металлов, то при интерпретации спектров таких систем в соответствии с теорией Г. Ми следует учитывать не только размер частиц металла, но и плотность расположения его частиц в прозрачной среде и диэлектрическую проницаемость самой среды;

4) поглощающее вещество распределено с плотностью меньшей, чем плотность монослоя по поверхности прозрачных или поглощающих веществ. К числу таких веществ относятся дисперсные вещества с адсорбированными на их поверхности молекулами, имеющими полосы поглощения в УВИ области спектра. Для самого простого случая слабо поглощающего адсорбированного вещества на поверхности прозрачного дисперсного спектр будет аналогичен спектру диффузного отражения частиц слабо поглощающего дисперсного вещества, диспергированного в матрице прозрачного дисперсного (см. вариант 3);

5) поглощающее вещество распределено по поверхности частицы прозрачного или поглощающего дисперсного вещества в виде слоя толщиной в один или более монослоев. Это могут быть нанослои на окисленной поверхности металла или полупроводника, синтезированные на поверхности носителя слои оксидного катализатора или сорбента и т.д. Так же, как и в варианте 4), для слабо поглощающих веществ, имеющих, кроме того, показатель преломления, близкий к показателю преломления вещества «носителя» спектр диффузного отражения будет аналогичен спектру слабо поглощающего вещества «вкрапленного» в матрицу прозрачного дисперсного вещества.

Рассматривая особенности рассеяния света дисперсной средой более подробно остановимся на основных положениях теории Г. Ми (Mie) [1], предложенной им в 1908 году и основанной на решении классической задачи электродинамики, которая рассматривает рассеяние электромагнитной волны с напряженностью электрического поля E , длиной волны λ и волновым век-

тором \bar{k}_i на сферической частице радиусом r и диэлектрической проницаемостью $\hat{\epsilon}$.

Очевидно, что рассеяние зависит от соотношения размеров частицы и длины волны, которая падает на частицу. В случае, когда частица намного меньше длины волны (т.е. $\lambda \gg r$), рассеяние является частным случаем и носит название рэлеевского по имени лорда Рэля. При таком рассеянии внешняя электромагнитная волна поляризует частичку, возбуждая в ней переменный дипольный момент, который в свою очередь колеблется в такт с частотой внешней волны и переизлучает свет с характерной для него диаграммой направленности. В приближении постоянства значений диэлектрической проницаемости частицы от длины световой волны интенсивность рассеяния будет зависеть от длины волны как $(1/\lambda^4)$ и это приводит к более сильному рассеянию коротких волн. Поэтому, например, в рассеянном солнечном свете на фоне неба преобладает голубой оттенок, а в не рассеянном проходящем свете солнца на восходе и закате — красный.

В случае близости размеров частицы к длине волны света (т.е. $\lambda \approx r$) диаграмма направленности рассеяния становится более сложной. Проявляется интерференция волн, отраженных от различных участков поверхности частицы. Интенсивность рассеянного под определенным углом света зависит от того, сколько раз волна укладывается на диаметре частицы, поэтому она сильно зависит от размеров частицы. Когда в размеры частицы укладывается несколько длин волны, чередование максимумов и минимумов в диаграмме направленности становится настолько частым, что при падении белого света на коллоидный раствор, состоящий из не поглощающих частиц, наблюдатель увидит белый рассеянный свет. Примером такого коллоидного раствора может являться молоко. В конечном итоге вещество с большим количеством таких частиц становится непрозрачным.

Если частица дисперсного вещества поглощает свет и ее диаметр меньше глубины затухания световой волны, то потери света будут определяться как потерям на рассеяние, так и поглощение и они также будут зависеть от диаметра частиц. Более подробное изложение этого варианта взаимодействия света и

частиц дано в пп. 2.7.3. на примере поглощения и рассеяния света наночастицами благородных металлов.

В том случае, если размеры исследуемой частицы будут намного больше длины волны частицы, то поверхность сферы в первом приближении будет вести себя как плоская поверхность и преломление и отражение света будут описываться формулами Френеля приведенными в пп. 1.4.

Вопросы для самоподготовки:

1. В чем состоит отличие *s*- и *p*-поляризованного излучений?
2. Для характеристики каких материалов используют значения угла Брюстера и как эти значения изменяются с возрастанием показателя преломления материала?
3. Какой угол для одного и того же материала больше - критический или Брюстера?
4. В какой спектральной области значения коэффициентов отражения для одного и того же металла больше – видимой или инфракрасной?
5. Постройте изменения типичных значений коэффициентов пропускания света через полупрозрачную пластину полупроводника в УФ, видимой и ИК областях спектра. В какой спектральной области полупроводники имеют полосы поглощения?
6. Постройте изменения значений коэффициентов пропускания света через полупрозрачную пластину или пленку диэлектрика в УФ, видимой и ИК областях спектра. В какой спектральной области диэлектрики имеют полосы поглощения?

Список литературы для главы 1.

1. Борен К.Ф., Хафмен Д. Р. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / Пер. с англ. З.И. Фейзулина, А.Г. Виноградова, Л.А. Анресяна / Под ред. В.И. Татарского. М.: Мир. 1986. 664 с.
2. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия. 1984. 216 с.

3. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов / Пер. с фр.; Под ред. Г.Н. Жижина. М.: Мир. 1973. 438 с.
4. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука. 1975. 296 с.
5. Борн М., Вольф Э. Основы оптики, М.: Наука, 1973. 721 с.
6. Толстой В.П., Грузинов С.Н. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 489.
7. McInyre J.D.E., Aspnes D.E. Surf. Sci. 1971. V. 24. P. 417.
8. Berreman D.W. // Lattice dynamics. Oxford. Pergamon Press. 1965. P. 397.
9. Greenler R.G. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 310.
10. Виноградов Е.А., Дрожкин Л.М., Митягин Ю.А. и др. // Опт. и спектр. 1981. Т.51. С. 1061.
11. Абелес Ф. // Оптические свойства тонких металлических пленок. Физика тонких пленок. 1973. Т.6. С.171–227.
12. Раков А.В. Спектрофотометрия тонкопленочных структур. М.: Радио. 1975.167 с.
13. Hansen W.N. // in Delahay P. and Tobias C.W. (Eds.), Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 9, Wiley, New York, 1973, pp. 1–60.
14. Hansen W.N. // J. Opt. Soc. Am. **58**, 380 (1968).
15. Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. Handbook of IR spectroscopy of ultra thin films. NY.: Wiley&Sons. 2003. 710 p.

Глава 2

СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

Для каждого из исследуемых объектов выбор наиболее эффективного метода регистрации спектров в УФ и видимой областях определяется как оптическими свойствами подложки, исследуемого слоя и окружающей среды, так и степенью дисперсности подложки. Например, если подложка является прозрачной в исследуемой области спектра, то, очевидно, наиболее простым и наиболее часто применяемым на практике будет являться метод регистрации спектров пропускания. Менее используется для этих целей метод НПВО, поскольку при получении спектров с помощью него подложка должна иметь форму специального прецизионно изготовленного, так называемого элемента НПВО. В этой связи методику НПВО, как правило, применяют для решения других, более сложных задач — исследования нанослоев на границе раздела твердое тело–жидкость и жидкость–жидкость. Если подложка не прозрачна, т.е. является металлом или узкозонным полупроводником, то, очевидно, единственным методом регистрации спектров служит метод спектроскопии отражения-поглощения. В том же случае, если ставится задача изучения нанослоев на поверхности дисперсных веществ или блочных, но не имеющих полированной поверхности, то наиболее эффективным будет метод регистрации спектров диффузного отражения.

Рассмотрим далее конкретные примеры применения каждого из отмеченных методов.

2.1. Спектроскопия пропускания. Одной из первых работ, посвященных применению спектроскопии пропускания в УФ и видимой областях спектра для исследования нанослоев оксидов металлов является, по-видимому, работа [1], в которой были получены спектры нанослоев оксида титана, синтезированного методом молекулярного напыления (МН) на поверхности полированных пластин кварца с использованием в качестве реагентов паров TiCl_4 и H_2O . Как было установлено, в спектре пропускания слоя оксида титана (рис. 2.1) удается наблюдать в

УФ области полосу поглощения с максимумом примерно при 250 нм уже после первых циклов МН. Данная высокая чувствительность стала возможной за счет того, что именно в УФ области спектра проявляется наиболее интенсивная полоса поглощения, обусловленная переходом с «переносом заряда» от кислорода в исследуемых титан-кислородных полиэдрах на вакантные уровни

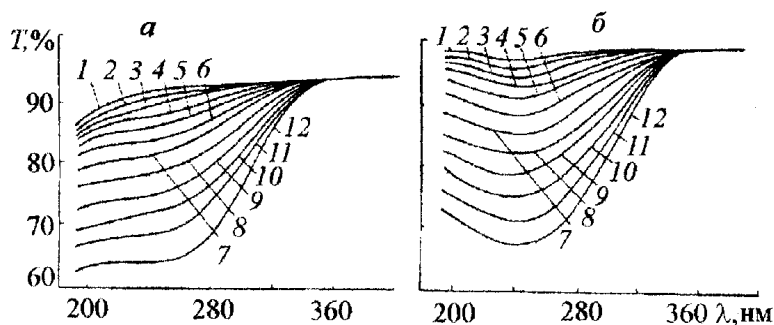


Рис. 2.1. Спектры пропускания (а) и дифференциальные спектры пропускания по отношению к подложке (б) нанослоев оксида титана, синтезированных методом МН на поверхности кварца. Цифры на кривых соответствуют числу циклов молекулярного наплаивания.

титана. Нельзя не отметить также и то, что исследуемый слой был нанесен методом МН на все грани прозрачной кварцевой подложки и при регистрации спектра световой пучок дважды проходил через нанослой оксида титана, что двукратно увеличивало контрастность спектра. С увеличением числа циклов наплаивания и ростом толщины нанослоя оксида интенсивность данной полосы поглощения возрастает и приближается в максимуме полосы поглощения до значений близких к 100 %. Для таких спектров из-за сильного поглощения в диапазоне 200–350 нм точно определить значение максимума не представляется возможным, и единственной характеристикой спектра этих нанослоев может быть по аналогии со спектрами диффузного отражения (см. п. 2.4.) только значение низкочастотного края полосы поглощения, зная которое не трудно вычислить ширину «запрещенной зоны» исследуемого вещества.

Наглядными примерами эффективности применения методики пропускания при исследовании нанослоев полупроводников на поверхности прозрачных подложек являются также работы [2, 3] в которых выполнено соответственно исследование нанослоев ZnS и CdS, а также ZnSe и CdSe и их так называемых «сверхрешеток» (т.е. мультислоев этих соединений) на поверхности кварца. Синтез данных слоев был проведен методом МН с использованием в качестве реагентов паров $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ и H_2S или H_2Se . В качестве примера полученных в этих работах спектров приведем спектры нанослоев ZnS и CdSe различной толщины и «сверхрешеток», построенных из данных соединений (рис. 2.2).

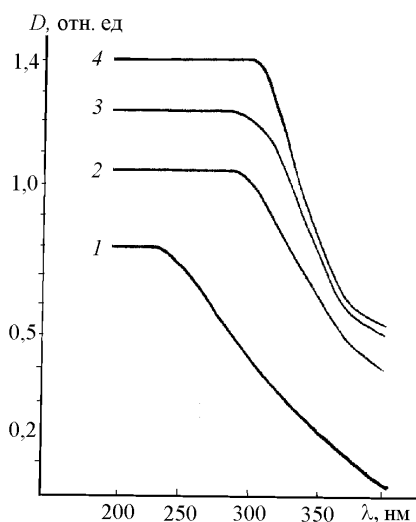


Рис. 2.2. Спектры пропускания в УФ и видимой областях нанослоев ZnS и CdSe, синтезированных методом МН на поверхности кварца:

1 - ZnS толщиной 20 нм, 2 - CdSe толщиной 20 нм, 3 - двухзонный слой, состоящий из 20 нм ZnS и 20 нм CdSe, 4 - «сверхрешетка» ZnS-CdSe общей толщиной 40 нм, построенная из поочередно расположенных зон толщиной 5 нм каждого из халькогенидов.

Кроме исследования нанослоев в спектральной области наиболее интенсивных полос поглощения с «переносом заряда» методика

пропускания может быть применена и для получения спектров в области полос поглощения, характеризующихся меньшей интенсивностью, в частности, в видимой области, обусловленных переходами электронов между d -уровнями центрального иона металла, расщепленными в поле лигандов. Интенсивность полос в этой области на порядок и более ниже, чем в примерах, приведенных на рис. 2.1 и 2.2. Поэтому для регистрации сравнительно высококонтрастных спектров необходимо применять специальные технические приемы. Например, с целью повышения

соотношения сигнал/шум многократно сканировать спектр, выбирать при сканировании наибольшую постоянную времени и наименьшую скорость, проводить растяжку шкалы ординат и т.д.

Обсуждая возможности методики спектроскопии пропускания в УФ и видимой областях нельзя не отметить, что они еще не реализованы в полной мере, в частности, практически не применялась методика многократного пропускания (см. п. 4.2). Определенные возможности может также открыть по аналогии со спектроскопией в ИК области и методика регистрации спектров пропускания слоев при наклонных углах падения света, в том числе для образцов, помещенных в прозрачную иммерсионную среду. В этих условиях, по сравнению с условиями регистрации спектров пропускания при нормальном прохождении света через исследуемый слой будут возрасти оптический путь и соответственно поглощение света в слое, а значит и интенсивность полос поглощения в спектре. Наиболее наглядно данные эффекты могут быть продемонстрированы на примере анализа интенсивностей полос в расчетных спектрах, полученных с использованием уравнения (1.35) (рис. 2.3).

Как следует из этих рисунков с увеличением угла падения φ интенсивность полосы поглощения света в слое, определяемая как $\Delta T/T_s$ для s -поляризованного света будет расти, достигая для подложек кварца и углов падения $70\text{--}80^\circ$ значения равного 2-х кратной интенсивности полосы при $\varphi = 0^\circ$.

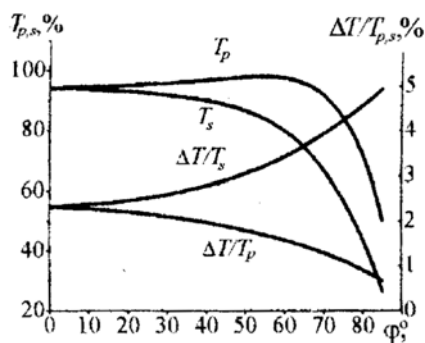


Рис. 2.3. Изменение факторов поглощения $\Delta T/T_{p,s}$ и коэффициентов пропускания $T_{p,s}$ в спектрах пропускания слоя MnO_2 ($n_2 = 2,41$, $k_2 = 0,44$, $d = 1$ нм) на поверхности SiO_2 в зависимости от угла падения света φ . $n_1 = 1$; $\lambda = 470$ нм; $n_3 = 1,46$.

Другой возможностью увеличения контрастности спектров является использование в качестве подложки не полированных прозрачных пластин, а шлифованных матированных, рассеивающих пучок падающего на образец света. Казалось бы, в случае рассеиваю-

щей поверхности наблюдается резкое снижение уровня сигнала, регистрируемого спектрофотометром, и за счет этого снижение интенсивностей анализируемых полос в спектре. Однако из-за рассеивания в общей суммарной регистрируемой спектрофотометром компоненте можно ожидать возрастания доли компоненты, которая многократно прошла через исследуемый нанослой, а значит, и несет относительно наибольшую информацию о веществе слоя.

2.2. Спектроскопия отражения-поглощения. При регистрации спектров пропускания кроме компоненты света, которая, как это показано на рис. 1.6, прошла через подложку и исследуемый слой, можно выделить и компоненту, которая прошла через слой, но отразилась на границе раздела слой–подложка. Спектр этой компоненты будет спектром отражения подложки и спектром поглощения исследуемого слоя или, как говорят спектром отражения-поглощения. Если в случае спектров, полученных по методике пропускания, интенсивность полос будет определяться в основном коэффициентом поглощения вещества слоя и его толщиной, то в спектрах отражения-поглощения она будет зависеть также и от других параметров, характеризующих оптические свойства подложки и изучаемого слоя, в том числе от показателей преломления подложки, слоя и окружающей среды, угла падения и направления поляризации света. Рассмотрим влияние этих параметров на интенсивности полос в спектрах отражения-поглощения слоев на поверхности широкого круга подложек, например ряда диэлектриков, полупроводников и металлов, находящихся как на воздухе, так и в иммерсионной жидкости. В качестве поглощающего в видимой области слоя выберем слой MnO_2 с оптическими постоянными равными $n_2 = 2,41$ и $k_2 = 0,44$, прозрачной подложки — плавленый кварц с показателем преломления $n_3 = 1,46$ или фианит с $n_3 = 2,2$, а поглощающей подложки — германий с $n_3 = 4,27$ и $k_3 = 0,44$ или алюминий с $n_3 = 0,51$ и $k_3 = 5,0$. Данные значения оптических постоянных соответствуют длине волны света равной 470 нм. При вычислении факторов поглощения света слоем используем уравнение Френеля (1.26).

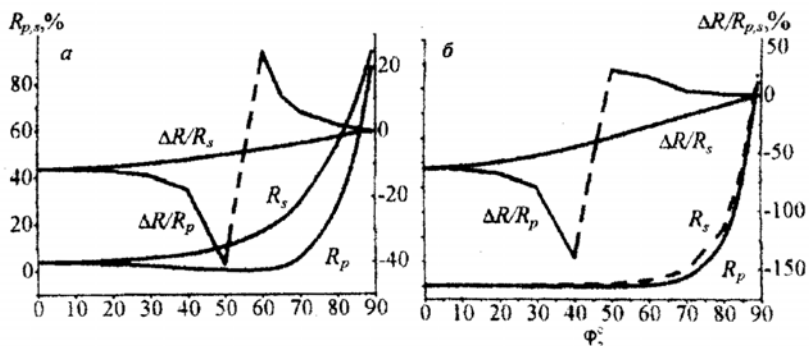


Рис. 2.4. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ света в слое MnO_2 на поверхности кварца и коэффициента отражения $R_{p,s}$ на границе раздела воздух-кварц (а) и вода-кварц (б) в зависимости от угла падения φ .

$d_{\text{MnO}_2} = 1 \text{ нм}$, $n_2 = 2,41$, $k_2 = 0,44$, $\lambda = 470 \text{ нм}$, $n_1 = 1$ (а) и $1,33$ (б).

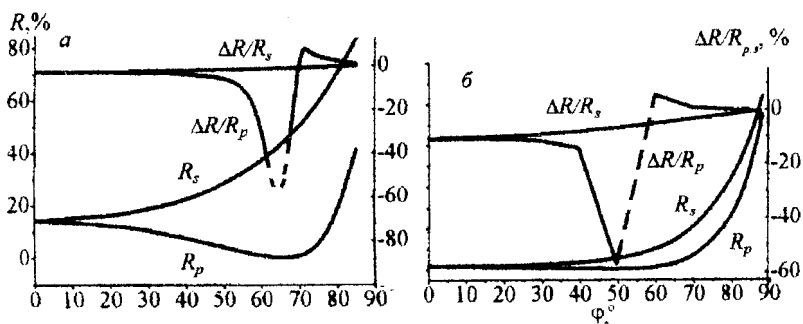


Рис. 2.5. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ света в слое MnO_2 на поверхности флюорита и коэффициента отражения $R_{p,s}$ на границе раздела воздух – флюорит (а) и иодистый метилен – флюорит (б) в зависимости от угла падения φ . $n_2 = 2,41$, $k_2 = 0,44$, $\lambda = 470 \text{ нм}$, $n_3 = 2,22$, $n_1 = 1$ (а) и $1,741$ (б).

Результаты расчета для слоя MnO_2 толщиной 1 нм на поверхности кварца показаны на рис. 2.4 из которого можно заметить, что для s -поляризованного света значения фактора отрицательны. А это значит, что коэффициент отражения R от подложки со слоем является большим, чем от чистой подложки. С

увеличением угла падения фактор в s -поляризованном свете изменяет свои значения примерно от 10% для $\varphi = 0^\circ$ до 0 при $\varphi = 90^\circ$. Изменение факторов для p -поляризованного света имеют более экстремальный характер. Так, для $\varphi = 0^\circ$ они совпадают со значениями для s -поляризованного света, далее при увеличении угла резко возрастают от углов вблизи $\varphi_{\text{Бр}}$ и затем от углов $\varphi_{\text{Бр}}$ до 90° становятся положительными, что, очевидно, означает меньшие значения коэффициенты отражения от подложки со слоем, чем от чистой подложки. Следует отметить, что для таких углов вид спектра отражения-поглощения будет максимально соответствовать спектру пропускания данного слоя. Как следует из результатов расчетов, приведенных на рис. 2.4 при помещении подложки со слоем в иммерсионную среду с показателем преломления, меньшим, чем у подложки факторы поглощения существенно увеличиваются, например для $\varphi = 0^\circ$ для s -компоненты от -10 , до -55% , однако одновременно понижаются энергетические коэффициенты R отражения света на границе раздела, что создает определенные проблемы при регистрации экспериментальных спектров. Неизменным остается только эффект «инверсии» ΔR_p от отрицательных значений при $\varphi < \varphi_{\text{Бр}}$ до значений при $\varphi > \varphi_{\text{Бр}}$. Подобные закономерности наблюдаются и в спектрах слоев MnO_2 на поверхности фианита (рис. 2.5). Обращают на себя внимание только большие из-за большого показателя преломления фианита величины коэффициентов отражения R и соответственно меньшие значения факторов поглощения.

Незначительное влияние на спектр отражения-поглощения оказывает также и иммерсионная среда, поскольку даже для иодистого метилена, который был взят в качестве примера жидкости с наибольшим показателем преломления $n = 1,741$, относительный показатель преломления на границе раздела составляет $1,741/2,22 = 0,784$ по сравнению с вариантом без иммерсионной среды $1/2,22 = 0,45$. Для подложек с меньшими величинами показателя преломления данное различие величин относительного показателя преломления будет, очевидно, иметь большее значение.

В рассмотренных схемах свет направлялся из среды менее оптически плотной (жидкости с меньшим показателем преломления, чем для подложки) на подложку с изучаемым слоем. Но следует заметить, что при анализе спектров отражения-

поглощения слоев в иммерсионных средах может возникнуть и ситуация, когда показатель преломления жидкости будет больше, чем показатель преломления подложки. Из п. 1.1 известно, что при угле φ , большем, чем критический на границе раздела таких сред возникает явление полного внутреннего отражения. Закономерности изменения интенсивностей полос в спектрах слоев, полученных в данных условиях, установлены в п. 2.3. Здесь рассмотрим только закономерности изменения интенсивностей полос в спектрах, полученных при углах меньших падения, чем критический. Не вызывает сомнения, что подобные спектры следует отнести к спектрам отражения-поглощения. Из спектров, приведенных на рис. 2.9 и 2.10 следует, что при $\varphi < \varphi_{кр}$ значения факторов для s и p -поляризации могут быть как положительными, так и отрицательными, причем при прочих равных условиях интенсивности полос в таких спектрах максимальны для слоев на границе раздела с наименьшим относительным показателем преломления.

Кроме прозрачных для света подложек метод спектроскопии отражения-поглощения может быть применен и для регистрации спектров слоев на поверхности поглощающих в УФ и видимой областях подложек, в частности полупроводников и металлов. В качестве примеров рассмотрим изменение интенсивностей полос в спектрах слоя MnO_2 на поверхности германия и алюминия (рис. 2.6 и 2.7).

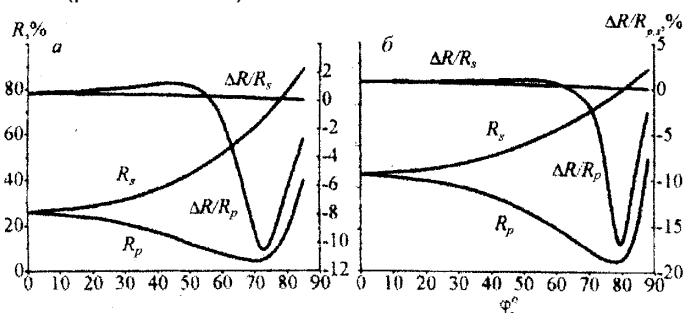


Рис. 2.6. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ света в слое и коэффициента отражения $R_{p,s}$ на границе раздела иодистый метилен-германий (а) и воздух-германий (б) в зависимости от угла падения света φ . $n_2 = 2,41$, $k_2 = 0,44$, $n_3 = 4,27$, $k_3 = 2,0$, $d = 1$ нм, $\lambda = 470$ нм, $n_1 = 1,741$ (а) и 1(б).

Как следует из рис. 2.6 значения факторов $\Delta R/R_s$ в спектрах слоя на поверхности германия при углах φ от 0 до $\varphi_{\text{Бр}}$ положительны и фактически постоянны. При $\varphi > \varphi_{\text{Бр}}$ для p -поляризованного света наблюдается экстремальная зависимость фактора, который максимален значение при $\varphi \approx \varphi_{\text{Бр}}$ и имеет отрицательную величину, т.е. подложка со слоем при данном угле падения отражает больше, чем без слоя. Это становится понятным, если учесть, что при $\varphi_{\text{Бр}}$ коэффициент отражения от границы раздела воздух-подложка близок к 0.

Для слоя на поверхности алюминия такой эффект не наблюдается, поскольку для высоко отражающих металлов не существует подобного резкого снижения отражательной способности вблизи одного из углов падения. И, как следует из рис. 2.7, значения факторов положительны при всех углах падения для s и p -поляризованного света. Максимальные значения факторов отмечены при φ в диапазоне от 60 до 70°. Возможно, это связано с некоторым уменьшением коэффициента отражения света от поверхности металла вблизи так называемого «главного» угла падения, при котором интенсивность компоненты отраженного от металла p -поляризованного света наименьшая. При помещении алюминия с находящимся на его поверхности слоем MnO_2 в иммерсионную среду, например иодистый метилен, как следует из расчетных спектров, интенсивность полосы поглощения при каждом из углов падения увеличивается примерно в 1,6 раза. На наш взгляд, этот эффект может быть объяснен большим оптическим путем света в слое при распространении его из среды с большим показателем преломления.

Итак, подводя итог изложенному материалу можно заметить, что к области наиболее эффективного применения спектроскопии отражения-поглощения относится исследование нанослоев на поверхности поглощающих подложек, таких как металлы или легированные полупроводники, для которых по своей сути метод является практически единственным. При изучении же слоев на прозрачных подложках в условиях «внешнего» отражения областью наиболее эффективного применения метода являются применение p -поляризованного света и углов падения света больших, чем $\varphi_{\text{Бр}}$, а при регистрации спектра в условиях внутреннего отражения — при $\varphi < \varphi_{\text{кр}}$.

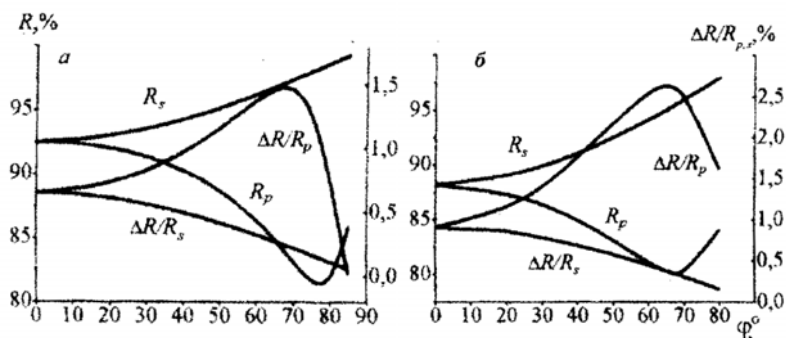


Рис. 2.7. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ света в слое и коэффициента отражения $R_{p,s}$ на границах раздела воздух-алюминий (а) и иодистый метилен-алюминий (б) в зависимости от угла падения света φ . $n_2 = 2,41$, $k_2 = 0,44$, $n_3 = 0,51$, $k_3 = 5,0$, $d = 1$ нм, $\lambda = 470$ нм, $n_1 = 1$ (а) и 1,741 (б).

2.3. Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения. Суть явления полного внутреннего отражения света на границе раздела двух сред становится понятным из рис. 2.8 на котором схематично показано направление распространения отраженной световой волны при $\varphi > \varphi_{кр}$. Из рисунка следует, что в среде 2 также будет существовать электрическое поле с амплитудой, убывающей от границы раздела, на расстоянии, соизмеримом с длиной волны. С точки зрения физической оптики изменение амплитуды этого поля можно описать в рамках так называемой “эванесцентной” (затухающей по экспоненте) волны. Для УФ и видимого диапазона длина световых волн, как известно, соответствует диапазону 200–800 нм, что во много раз превышает толщину находящегося на поверхности анализируемого нанослоя. Поэтому, если при полном внутреннем отражении на границе раздела двух сред будет присутствовать поглощающий нанослой, то полное внутреннее отражение на частотах поглощения этого слоя будет «нарушенным», а в отраженном излучении будут наблюдаться полосы поглощения аналогично спектру пропускания.

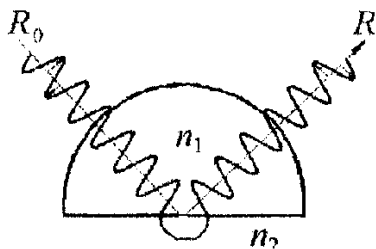


Рис. 2.8. Схема отражения световой волны на границе раздела двух сред с оптическими постоянными n_1 и n_2 ($n_1 > n_2$) и при $\varphi > \varphi_{кр}$.

Очевидно, что на интенсивности полос в спектрах НПВО будут, как следует из уравнения (1.26), оказывать влияние условия их регистрации, такие, как угол падения света и направление его поляризации. Так, для слоя MnO_2 с оптическими постоянными при $\lambda = 470$ нм равными $n_2 = 2.41$ и $k_2 = 0.44$, находящегося на подложках из кварца ($n_3 = 1.46$) и фианита ($n_3 = 2.22$) эффект влияния угла падения на интенсивность полосы поглощения слоем показан на рис. 2.9, согласно которому в условиях ПВО (для кварца при $\varphi > 43,3^\circ$ и фианита при $\varphi > 27,1^\circ$) максимальные интенсивности полос наблюдаются как для s -, так и для p -поляризованного излучения при $\varphi \approx \varphi_{кр}$. При этих углах глубина проникновения затухающей световой волны в среду с наименьшим показателем преломления будет максимальной и относительные значения напряженности электрического поля в исследуемом нанослое наибольшие. По нашему мнению, эта же причина приводит и к тому, что интенсивность полос в спектре s -компоненты выше, чем в спектре p -компоненты, поскольку для первой вектор электрического поля световой волны лежит в плоскости поверхности подложки и исследуемого слоя. Факторы поглощения, а значит и интенсивности полос возрастают, как следует из рис. 2.9 и с уменьшением показателя преломления элемента НПВО, при этом, очевидно, увеличивается глубина проникновения света из среды 1 в среду 2.

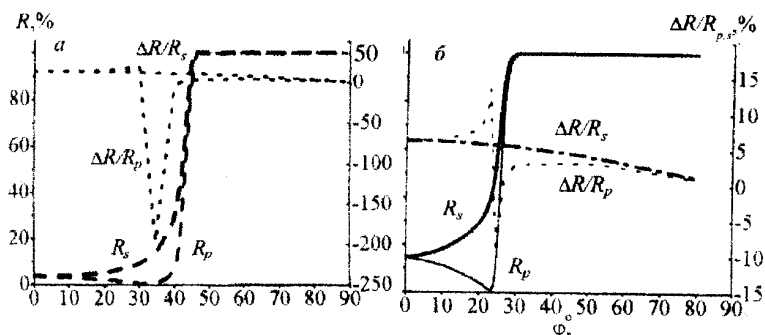


Рис. 2.9. Изменение факторов поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ и коэффициентов отражения $R_{p,s}$ в спектрах слоя MnO_2 на поверхности кварца (а) и флюорита (б) в зависимости от угла падения света φ . $n_2 = 2,41$, $k_2 = 0,44$, $d = 1\text{ нм}$, $n_3 = 1,46$ (а) и $2,22$ (б), $n_3 = 1,0$, $\lambda = 470\text{ нм}$.

Меньший относительный показатель преломления на границе раздела двух сред на практике может быть достигнут путем помещения исследуемого образца, например кварца, в прозрачную в требуемом диапазоне длин волн жидкость, имеющую показатель преломления, меньший, чем показатель преломления кварца, например воду с $n_3 = 1,33$ (рис.2.10).

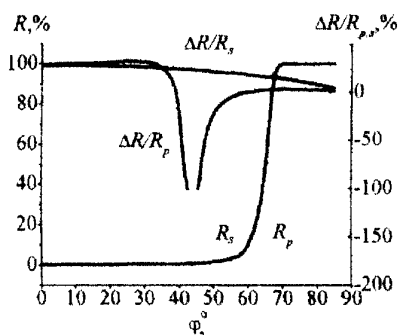


Рис. 2.10. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ и коэффициента отражения $R_{p,s}$ в спектрах слоя MnO_2 на границе раздела кварц-вода в зависимости от угла падения света φ . $n_1 = 1,46$, $n_2 = 2,41$, $k_2 = 0,44$, $n_3 = 1,33$, $d = 1\text{ нм}$, $\lambda = 470\text{ нм}$.

Другим вариантом исследования нанослоев методом НПВО является использование иммерсионных сред с показателем преломления большим, чем показатель преломления подложки, на которой находится нанослой — вариант так называемой «жидкостной» спектроскопии НПВО. Действительно, применение жидкости с большим показателем преломления дает возможность, с одной

стороны, сравнительно легко изготовить прецизионный элемент НПВО, в качестве которого может выступать обычная кювета, заполненная прозрачной жидкостью с высоким показателем преломления, а, с другой стороны, достичь идеального «оптического контакта» между элементом НПВО и исследуемым образцом. Наиболее полно особенности применения жидкостной спектроскопии НПВО рассмотрены в работах Г.В. Сайдова с сотрудниками [4]. Поэтому мы в данном учебном пособии не будем излагать различные аспекты ее применения на практике, отметим только, что для примера нанослоя MnO_2 на поверхности кварца в качестве жидкости с показателем преломления большим, чем показатель преломления кварца может выступать, например бромформ, имеющий показатель преломления $n = 1,598$. Что касается интерпретации спектров НПВО нанослоев, то следует отметить, что эти спектры подобны спектрам поглощения. Действительно, как следует из рис. 2.11б с увеличением коэффициента поглощения фактор поглощения закономерно линейно увеличивается.

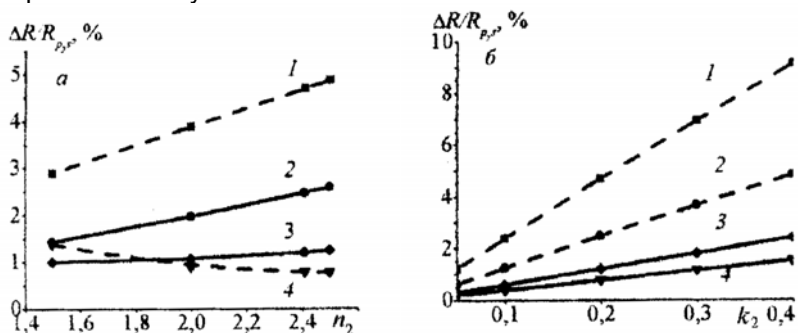


Рис. 2.11. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ в спектрах НПВО в зависимости от величины показателя преломления n_2 (а) и коэффициента поглощения k_2 (б) слоя для s - (1,2) и p - (3,4) поляризованного света ($n_1 = 1,46$; $n_3 = 1$; $d = 1$ нм, $\varphi = 45$ (1,4) и 70° (2,3), $\lambda = 470$ нм). а – $k_2 = 0,2$; б – $n_2 = 2,41$.

Отличие состоит, однако, в том, что в спектрах НПВО значения фактора изменяются и с изменением показателя преломления (рис. 2.11а) анализируемого слоя, а это может приводить к искажению формы полос поглощения по сравнению с формой

полосы в спектре пропускания. Причем как показывают вычисления, наибольшая чувствительность фактора к значениям показателя наблюдается для $\varphi \approx \varphi_{кр}$ и наименьшего показателя преломления подложки, а для нанослоев, находящихся на границе раздела двух сред, — для вариантов среда-подложка, имеющих наиболее близкие показатели преломления.

В заключении этого параграфа кратко отметим области наиболее эффективного применения спектроскопии НПВО в УФ и видимой области спектра. Это, прежде всего, изучение адсорбции красителей и различного рода оптических индикаторов на поверхности твердого тела, в том числе электродов в электрохимической ячейке, изучение поверхностно-активных веществ и т.д.

2.4. Спектроскопия диффузного отражения. Метод спектроскопии диффузного отражения является одним из основных методов исследования молекул, адсорбированных на поверхности дисперсных твердых тел. Связано это, прежде всего, с возможностью получения уникальной информации об электронных переходах в молекулах при их концентрации на поверхности дисперсного вещества на уровне десятых и менее долей монослоя. Развитию работ в данной области способствовало также и то, что спектры диффузного отражения могут быть получены непосредственно для образцов используемых в промышленности катализаторов, сорбентов и т.д. В настоящее время, по самым приблизительным подсчетам исходя из анализа материалов научных конференций в области спектроскопии поверхности твердого тела, исследование образцов этим методом проводится примерно в 1/5 всех работ на подобную тему. К числу их относятся публикации, посвященные изучению адсорбции молекул органических веществ и ионов металлов, а также тонкослойных структур на поверхности дисперсных носителей. При этом, возможные варианты исследуемых соединений могут быть разделены на несколько следующих групп.

1) Слои адсорбированных молекул или ионов, находящиеся на поверхности прозрачного дисперсного вещества. Интерпретацию спектра таких соединений можно проводить путем сравнения экспериментальных спектров со спектрами пропускания исследуемых молекул или ионов.

2) Слои адсорбированных молекул или ионов, находящиеся на поверхности поглощающих дисперсных веществ. Для таких соединений в случае совпадения областей полос поглощения подложки и исследуемого слоя даже при регистрации спектра слоя по дифференциальной методике по отношению к подложке без адсорбированных молекул будет наблюдаться в различных участках спектра различное число проходов света через частицы и как следствие — искажение формы полос в спектре.

3) Слои веществ толщиной в доли или единицы нанометра, равномерно нанесенные на поверхность каждой дисперсной частицы. По сравнению со спектрами, рассмотренными выше при построении модели, описывающей распространение света в дисперсной среде следует учитывать компоненту света, отраженную от границы раздела слой – окружающая среда и ее вклад в суммарный спектр диффузного отражения. Точное решение данной задачи в рамках используемых теоретических моделей представляется довольно сложным, поэтому ограничимся только экспериментальным рассмотрением одного из возможных вариантов таких тонкослойных структур. Прежде всего отметим, что с точки зрения геометрической оптики при отражении света на границе раздела прозрачной подложки с нанесенным на нее поглощающим слоем основным моментом, определяющим распределение интенсивностей в отраженном свете является соотношение показателей преломления подложки, слоя и окружающей среды. В свою очередь для варианта 3) все возможные системы подложка – слой могут быть распределены на несколько следующих групп:

а) подложка и слой имеют близкие значения показателя преломления; б) подложка имеет показатель преломления больший, чем слой; в) подложка имеет показатель преломления меньший, чем слой.

Очевидно, что наибольший коэффициент отражения света на границе раздела окружающая среда–слой будет наблюдаться для варианта в) и соответственно вклад отраженной компоненты в суммарный спектр будет наибольшим именно для таких структур. А наименьший вклад в самом идеальном случае равенства показателей преломления, практически равный 0 будет наблюдаться для случая а). Для спектров таких веществ можно

с уверенностью утверждать об аналогии между спектрами пропускания и диффузного отражения. Что касается других вариантов, то проводя интерпретацию спектров данных структур, нужно всегда помнить о возможности появления полос поглощения, обусловленных оптическими эффектами отражения на границах раздела.

В качестве примера спектра диффузного отражения слоя сравнительно слабо поглощающего вещества на подложке, имеющей показатель преломления близкий к показателю преломления слоя можно привести нанослой гидропероксида меди, синтезированный методом ионного наплавления на поверхности силикагеля (рис. 2.12). Как следует из этого рисунка после сорбции на поверхности ионов Cu^{2+} в спектре можно выделить полосы поглощения с максимумами при 300 и 680 нм, а после обработки раствором перекиси водорода широкую полосу поглощения во всей анализируемой спектральной области. После хранения образца в атмосфере воздуха в течении недели интенсивность этой полосы понижается и в спектре можно вновь наблюдать исходные полосы, которые затем исчезают после прогрева образца на воздухе. В соответствии с положением этих полос и справочными данными может проведена интерпретация спектра и отнесение наблюдаемых полос для образца 1 к электронным переходам в ионах Cu^{2+} , находящимся в составе аквакомплекса с октаэдрической координацией и для образцов 2–4 ионам меди в составе пероксида и оксида меди.

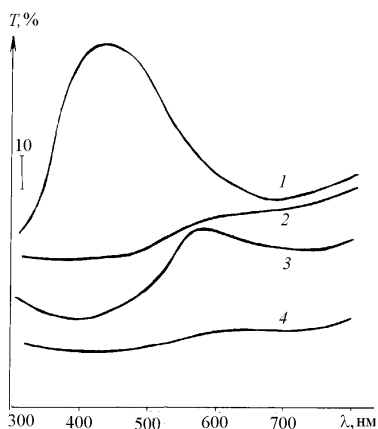


Рис. 2.12. Спектры ДО образцов силикагеля КСКГ, обработанного по методике ионного наплавления растворами соли меди и перекиси водорода.

1 — образец силикагеля после обработки в течении 0,5 часа раствором аммиака меди и отмывки от избытка реагента водой; 2 — образец 1 после обработки слабощелочным раствором перекиси водорода и отмывки от избытка реагентов водой; 3 — образец 2 после хранения на воздухе; 4 — прогрева при 200°C.

Обсуждая возможности метода спектроскопии диффузного отражения, нельзя не остановиться на границах применения соотношения (1.37), количественно описывающего изменение функции f_D в зависимости от коэффициента поглощения и концентрации исследуемого вещества. Его применение в практике спектроскопии нанослоев представляется особенно актуальным

в связи с возможной оценкой из спектров толщины нанослоев. На наш взгляд, при анализе возможности применения этого уравнения следует воспользоваться моделью «многоходовой кюветы», изложенной в п. 1.6. В самом деле, если представить исследуемое дисперсное вещество как совокупность множества «кювет», каждая из которых является отдельной частицей дисперсного вещества, то можно сделать вывод о том, что интенсивности полос в спектрах диффузного отражения нанослоев будут определяться размером, формой и оптическими свойствами каждой частицы и толщиной и оптическими свойствами нанослоя. В рамках данной модели граница линейной зависимости интенсивности полос в спектре может быть оценена из значений кратности прохождения света через исследуемые дисперсные частицы. Причем, для более дисперсных и слабо преломляющих свет веществ величина «прохождений» света через «кюветы» будет наибольшая, и при прочих равных параметрах анализируемого нанослоя оптическое «насыщение» интенсивности полос, равенство в предельном случае поглощения 100% и граница линейного приближения будут находиться в области меньших толщин. Очевидно также, что для каждого дисперсного вещества область линейного приближения будет зависеть и от коэффициента поглощения вещества нанослоя, и для полос поглощения, характеризующих наименьшими значениями поглощения, она будет сравнительно большей. К сожалению, нам не известны теоретические работы в этой области, которые могли бы предложить адекватную модель, количественно предсказывающую интенсивности полос в данных спектрах. Следует только отметить, что кроме теоретического анализа существует для каждого дисперсного веществ возможность анализа экспериментальных спектров нанослоев известной толщины и построения на их основе зависимостей функции от толщины нанослоев, которые могли бы быть использованы для решения обратной задачи определения из спектров слоев неизвестной толщины искомых значений. Однако развитие ра-

бот сдерживается отсутствием хорошо разработанных методик синтеза на поверхности широкого круга дисперсных веществ нанослоев заданной толщины, представляющих своеобразные эталоны их оптических свойств.

2.5. Методики регистрации в УФ и видимой областях спектров пропускания, диффузного пропускания, диффузного отражения, отражения-поглощения и НПВО нанослоев.

Спектры пропускания нанослоев на поверхности прозрачных подложек регистрируют, поместив в держателе исследуемый образец в кюветном отделении спектрофотометра в пучок света при $\varphi = 0^\circ$. Размер образца при этом должен быть большим, чем размер поперечного сечения светового пучка в точке расположения держателя. Так, при регистрации спектров на спектрофотометрах серии СФ он должен быть не менее 6×15 мм, Specord — 4×10 мм, Lambda — 2×8 мм. Для определения вклада в экспериментальный спектр поглощения от подложки регистрацию проводят по дифференциальной схеме путем сравнения оптических плотностей образца и подложки. При регистрации спектров на двухлучевых спектрофотометрах подложку помещают в канал сравнения спектрофотометра, а на однолучевых спектрофотометрах последовательно регистрируют спектры подложки и подложки с исследуемым слоем и далее для каждой из длин волн выполняют вычитание данных спектров.

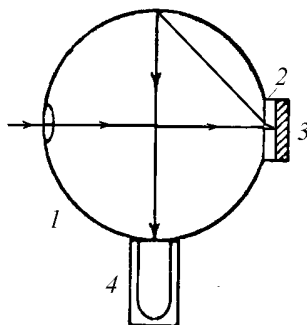
Удобным экспериментальным приемом в случае однолучевых спектрофотометров является предварительное определение оптической плотности подложки и настройка спектрофотометра с расположенной в кюветном отделении подложкой для каждой из длин волн света на значение оптической плотности, равное 0, или значение коэффициента пропускания подложки, равное 100 %. Тогда при регистрации спектра подложки со слоем экспериментальные величины будут соответствовать значениям, характерным только для исследуемого слоя.

Для увеличения контрастности спектра пропускания слоя на поверхности прозрачной подложки выполняют его сканирование при многократном прохождении света через подложку. На спектрофотометрах, имеющих интегрирующую сферу, самым простым способом это достигается, как показано на рис. 2.13, помещением образца 2 между интегрирующей сферой 1 и диффузно отражающим зеркалом 3.

Рис. 2.13. Оптическая схема регистрации спектров пропускания с использованием интегрирующей сферы.

Объяснение в тексте.

При данном расположении луч света проходит через образец, отражается от зеркала, диффузно рассеивается и вновь проходит через образец, а затем после диффузного отражения внутри сферы попадает на фотоприемник 4, благодаря чему достигается его двукратное прохождение через образец и соответствующее увеличение контрастности спектра.



Если спектрофотометр не снабжен интегрирующей сферой, то двукратное увеличение контрастности может быть достигнуто путем применения специальной приставки отражения, например с оптической схемой, показанной на рис. 2.17. Регистрацию спектра в этом случае проводят, закрепив подложку в держателе образца приставки по ходу луча перед металлическим зеркалом 2 и настроив ее на наименьший угол падения света. При данной геометрии расположения приставки в кюветном отделении спектрофотометра и образца в держателе приставки луч света проходит через исследуемый образец также два раза: первый — на пути от направляющего зеркала 1 приставки до алюминиевого зеркала, расположенного за образцом и второй раз после отражения от зеркала. Очевидно, что для достижения большего количества прохождений света через образец необходимо использовать специальные приставки многократного пропускания, аналогичные приведенным на рис. 4.4. Однако, как показывает опыт, интенсивность полос в электронных спектрах такова, что применения данных конструкций на практике не требуется.

Кроме получения спектров пропускания слоев на поверхности подложек с полированной и не рассеивающей свет поверхностью на практике часто приходится сталкиваться с задачей исследования матированной поверхности, рассеивающей проходящий через нее пучок света. При регистрации спектров пропускания таких образцов в результате рассеивания на приемник

будет попадать только малая часть исходного пучка излучения, что будет приводить к резкому снижению соотношения сигнал/шум при записи спектра. Для получения с наименьшей погрешностью спектров подобных образцов может быть дано несколько рекомендаций. Во-первых, при регистрации спектра пропускания изучаемый образец и образец сравнения в кюветном отделении необходимо расположить как можно ближе к фотоприемнику. За счет этого в несколько раз можно увеличить угловую апертуру рассеянного образцом пучка излучения и соответственно уровень полезного регистрируемого сигнала. Если из-за сильного рассеяния образцом уровень полезного сигнала и в этом случае недостаточно высок, то тогда существует возможность регистрации спектров по методике диффузного пропускания, расположив образец перед входной апертурой интегрирующей сферы. При такой схеме уровень полезного сигнала возрастает вследствие направления отражающими поверхностями сферы практически всего рассеянного излучения на фотоприемник спектрофотометра.

Еще более увеличить уровень полезного сигнала можно, так же, как это показано на рис. 2.13, расположив исследуемый рассеивающий свет образец в держателе на месте дисперсного вещества в схеме регистрации спектров по методике диффузного отражения, т.е. по ходу светового луча за сферой перед диффузно отражающим зеркалом сферы. При такой геометрии, с одной стороны, интегрирующая сфера собирает и фокусирует на фотоприемник световые пучки, отраженные как от внешней грани образца, так и от внутренней, близлежащей к зеркалу, что дополнительно увеличивает уровень регистрируемого сигнала, а с другой, — достигаются условия, когда пучок излучения как минимум дважды проходит через исследуемый образец.

По такой же схеме проводят регистрацию и спектров диффузного отражения дисперсных твердых веществ. Число проходов света через исследуемое вещество только для дисперсных объектов составляет величину гораздо большую, чем при изучении блочных веществ с матированной поверхностью. В зависимости от размера и оптических свойств дисперсных частиц эта величина достигает нескольких десятков, и за счет этого в соответствии с представлениями теории Гуревича-Кубелки-Мунка существенно возрастает контрастность регистрируемого спектра дисперсного вещества.

Методика регистрации спектров пропускания нанослоев на поверхности прозрачных подложек может эффективно применяться и для контроля синтеза нанослоев *in situ* непосредственно в условиях химического реактора. Одна из возможных оптических схем, которые могут быть использованы для этих целей, показана на рис. 2.14.

Она может быть построена на базе простейшего серийного спектрофотометра с монохроматором или даже фотоэлектрического колориметра типа КФК-2, используемого в практике аналитической химии для определения оптической плотности растворов различных веществ. Согласно этой схеме пучок света от лампы через конденсор, щель, фокусирующую оптику и светофильтр направляется на входное окно корпуса химического реактора, проходит через него, сквозь исследуемый образец и выходное окно. Интенсивность данного пучка света оценивают с помощью одного из двух фотоприемников, каждый из которых предназначен для УФ или видимой области спектра. При настройке приведенной схемы в первую очередь выбирают длину волны света, обеспечивающую наибольшую чувствительность измерений.

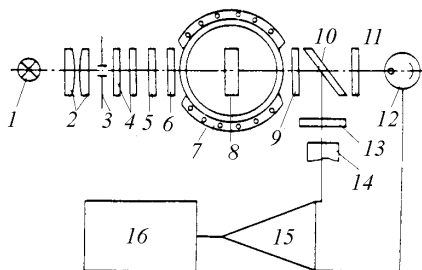


Рис. 2.14. Оптическая схема установки для контроля *in situ* за синтезом нанослоев на поверхности прозрачных подложек, построенная на базе фотоэлектрического колориметра КФК-2.

1 — источник света лампа КГМ-6,3-15, 2 — конденсор, 3 — оптическая щель, 4 — фокусирующая оптика, 5 — свето-

фильтр, 6 — входное окно кюветного отделения, 7 — химический реактор, 8 — исследуемый образец, 9 — выходное окно кюветного отделения, 10 — полупрозрачное зеркало, 11, 13 — светофильтры, 12, 14 — фотоприемники, 15 — усилитель постоянного тока, 16 — блок управления реактором синтеза.

Определяют оптическую плотность исследуемой подложки без наносимого на нее слоя и настраивают режим усиления усилителя постоянного тока таким образом, чтобы прибор в единицах его регистрирующей шкалы показывал оптическую плотность образца, равную нулю. Затем выполняют на поверхности

подложки в заданных условиях эксперимента синтез нанослоя и проводят по шкале пропускания колориметра отсчет показаний. Один из вариантов таких показаний приведен на рис. 2.15 на примере синтеза методом молекулярного наслаивания на поверхности кварца нанослоев оксида хрома.

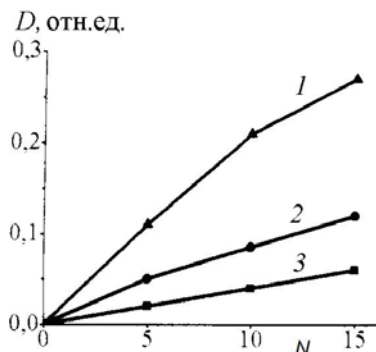


Рис. 2.15. Изменение оптической плотности слоев оксида хрома на поверхности кварца в зависимости от числа циклов (N) молекулярного наслаивания ($\lambda = 315$ (1), 364 (2) и 400 (3) нм).

Как следует из этого рисунка, для каждой из длин волн света наблюдается индивидуальная зависимость

оптической плотности от числа циклов молекулярного наслаивания. Так, для при $\lambda = 315$ нм, наиболее близкой максимуму полосы поглощения оксида хрома, в изученной области наблюдается наибольшая чувствительность изменения оптической плотности. Однако с увеличением толщины слоя линейная зависимость оптической плотности от толщины нарушается. Поэтому для больших толщин слоя измерение оптической плотности следует проводить при больших длин волн света, например 364 или 400 нм.

Следует отметить важную особенность приведенной оптической схемы, заключающуюся в возможности выполнения простого автоматизированного контроля за ростом толщины синтезируемого слоя и создании на ее основе простой схемы управления химическим реактором синтеза.

Остановимся теперь более подробно на методиках регистрации в УФ и видимой областях спектров отражения-поглощения нанослоев. Для этой цели для однолучевых спектрофотометров используют специальную приставку, которая дает возможность регистрировать дифференциальные спектры отражения-поглощения при переменных углах падения, настраиваемых в пределах $15-75^\circ$. Приставка рассчитана на установку в кюветном отделении спектрофотометров типа СФ вместо подвижной каретки без каких либо дополнительных крепеж-

ных приспособлений с использованием штатных резьбовых отверстий прибора.

Оптическая схема приставки приведена на рис. 2.16. Пучок света от источника падает под углом 45° на направляющее зеркало 1, далее отражается от системы двух зеркал 2,3, расположенных под углом 90° друг к другу, в качестве одного из которых может выступать образец 2, затем отражается от направляющего зеркала 4, закрепленного на одном держателе с зеркалом перпендикулярно ему, и попадает в окно фотоприемника 5.

Принцип действия данной приставки основан на том, что лучи, падающие на систему двух перпендикулярно расположенных зеркал и отраженные от нее, оказываются параллельными независимо от угла падения на первое зеркало. Вследствие этого, появляется возможность изменять угол падения света на образец 2, поворачивая систему вокруг оси 6, и в то же время сохранять направление лучей. Поскольку назначением данной приставки является регистрация дифференциальных спектров, соосно располагают две системы образец-зеркало 2,3 и 7,8, в одной из которых находится образец сравнения.

Исследуемый образец 2 и образец сравнения 7 вместе с зеркалами 3,8 закрепляются пружинными зажимами на подвижной крестовине 9 так, что плоскости, в которых лежат поверхности зеркал и образцов, перпендикулярны друг другу.

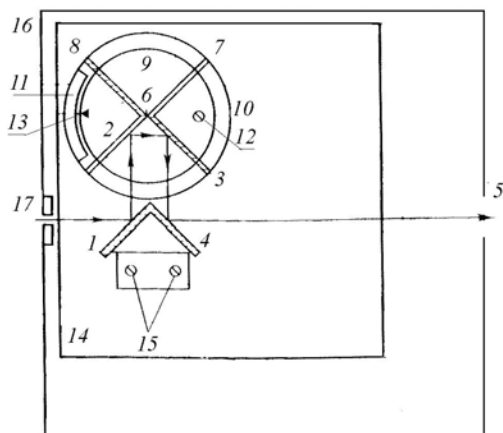


Рис. 2.16. Оптическая схема приставки однократного отражения к однолучевому спектрофотометру для регистрации дифференциальных спектров отражения-поглощения.

Объяснение в тексте.

Крестовина с закрепленными на ней образцами и зеркалами насаживается на ось 6. Вращая

крестовину вокруг оси, можно установить требуемый угол падения и измерить интенсивность отраженного от образца луча.

После поворота крестовины на 180° на место исследуемого образца попадает образец сравнения и проводится измерение при том же угле падения интенсивности луча, отраженного от последнего.

Поворотный механизм устроен следующим образом. Внизу под крестовиной располагается диск 10, который, свободно поворачиваясь вокруг оси 6, имеет два фиксированных положения, поворот между которыми соответствует 180° . К диску прикреплена шкала 11, положение которой юстируется после установки приставки в спектрофотометр. Нужный угол падения выставляется посредством закрепления крестовины 9 с помощью прижимного винта 12 относительно подвижного диска 10 так, чтобы риска на крестовине 13 находилась напротив соответствующего деления шкалы 11. Такая конструкция обеспечивает постоянство угла падения на образцы при повороте крестовины вместе с диском на 180° между фиксированными положениями и требует лишь однократной настройки угла.

Положение зеркал на несущей платформе 14 юстируется крепежными винтами 15 после установки приставки в кюветное отделение 16 спектрофотометра так, чтобы углы падения на зеркала пучков от источника и отражения от образца и зеркала на крестовине были равны 45° и чтобы, кроме того, все пучки полностью попадали на зеркала. При выполнении этих условий пучок, отразившийся от направляющего зеркала 1, образца и зеркала на крестовине 2,3 и второго направляющего зеркала 4, при всех возможных углах падения на образец полностью попадает в окно фотоприемника 5.

Размеры элементов приставки и образцов, а также ширина и апертура ($2-3^\circ$) падающего пучка определяют диапазон возможного изменения угла падения ($20-70^\circ$) и набор углов в пучке. Чтобы увеличить диапазон выставляемых углов до $15-75^\circ$ и обеспечить возможность уменьшения угловой апертуры до 1° , следует с помощью диафрагмы 17 коллимировать падающий пучок так, чтобы световое пятно полностью размещалось на поверхности образцов, а расхождение пучка не превышало 1° . Для измерения на данной приставке поэтому пригодны образцы-пластины с размерами, лежащими в следующих пределах: высота 10–40 мм, длина 15–30 мм, толщина 0,1–10 мм. Описанная приставка позволяет укреплять также образцы клинообразных форм с углом скоса до 30° .

Более простую конструкцию имеет приставка, изображенная на рис. 2.17.

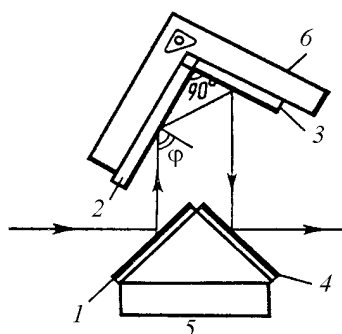


Рис. 2.17. Оптическая схема приставки однократного отражения для регистрации спектров отражения-поглощения при различных углах отражения света от подложки. 1,3,4 — направляющие алюминиевые зеркала; 2 — образец; 5,6 — держатель зеркал.

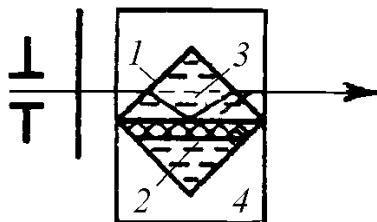
Особенностью ее является то, что регистрацию спектра по дифференциальной схеме для каждой длин волн проводят не путем помещения в пучок излучения образца в результате вращения системы зеркал, а путем замены образца сравнения после определения фона в уже настроенной приставке на исследуемый образец. Данная операция для узкого спектрального диапазона не представляет труда, однако, очевидно, что для более широкого диапазона следует применять приставку, изображенную на рис. 2.16. Последние две конструкции могут быть использованы также для получения спектров отражения-поглощения нанослоев, находящихся в иммерсионных средах, и спектров НПВО, как по методике с твердотельным элементом, так и жидкостным. Если хотят зарегистрировать спектр отражения-поглощения образца в иммерсионной среде или спектр НПВО с жидкостным элементом, то изучаемую пластину закрепляют в держателе вместо образца в специальной кювете, заполненной жидкостью. Что касается твердотельного элемента, то его тоже располагают в держателе так, чтобы грань образца элемента совпадала с плоскостью образца в схеме регистрации спектров отражения-поглощения, а входная для света грань была расположена со стороны пучка света, направляемого из монохроматора.

Для получения спектров отражения-поглощения в иммерсионных средах и МНПВО с жидкостным элементом могут быть использованы различные оптические схемы, например, схема, показанная на рис. 2.18. Как можно заметить данная схема име-

ет существенное преимущество, связанное с отсутствием в их конструкции направляющих металлических зеркал.

Рис. 2.18. Оптическая схема регистрации спектров НПВО или отражения-поглощения образцов, помещенных в иммерсионную среду.

1 — кювета с прозрачными в заданном спектральном диапазоне окнами; 2 — исследуемый образец; 3 — жидкость с известным показателем преломления; 4 — держатель кюветы.



2.6. Сравнение интенсивностей полос в спектрах нанослоев, полученных с помощью различных методов. В параграфах 2.1–2.5 показано, что УВИ спектры нанослоев на поверхности широкого круга подложек могут быть получены методами спектроскопии диффузного отражения, спектроскопии пропускания при нормальном и наклонном угле падения, спектроскопии отражения-поглощения и НПВО. Существенно, что последние три могут быть дополнительно усовершенствованы путем применения поляризованного света и иммерсионных прозрачных сред. Каждый из этих методов имеет, как показано ранее, свои особенности применения и области наиболее эффективного использования. Поэтому при решении конкретной физико-химической задачи для более рационального выбора метода необходимо выполнить их сравнительную характеристику. В качестве основного критерия, определяющего эффективность применения методов для исследования именно нанослоев, по нашему мнению, следует использовать значения “контрастностей” интенсивностей полос в спектрах, определяющие с учетом спектрофотометрической погрешности наименьший уровень толщины анализируемого слоя, который может быть надежно определен для каждого из методов.

В первую очередь, сравним значения интенсивностей полос в спектрах слоя MnO_2 , нанесенного на прозрачные подложки. Как следует из рис. 2.3 фактор пропускания в спектре, полученном при $\varphi = 0^\circ$ слоя на поверхности кварца равен 1,7% и увеличивается для s - поляризованного излучения с возрастанием уг-

ла падения до 2,7%. Расчеты показывают, что данное значение возрастает до 3% в случае применения иммерсионной среды с показателем преломления 1,568.

При регистрации спектров отражения-поглощения слоя MnO_2 на поверхности кварца областью положительных значений фактора являются углы $\varphi > \varphi_{\text{бр}}$. При таких углах в p -поляризованном свете, как следует из рис. 2.4, значения фактора находятся в районе 10 %. Однако нужно иметь ввиду, что при таких углах значения R_0 лежит на уровне от единиц до нескольких десятков процентов и это может являться существенным препятствием при регистрации экспериментальных спектров. Более предпочтительные условия получения спектров отражения-поглощения, как нам кажется, достигаются при регистрации спектров в условиях внутреннего отражения при $\varphi < \varphi_{\text{кр}}$. Как следует из рис. 2.9а, для таких углов значения факторов также находятся на уровне 10 %, но при этом наблюдается сравнительно высокий уровень фоновой интенсивности.

Существенный вклад в увеличение факторов в этих условиях оказывает также применение иммерсионной среды. Так, при помещении кварца в воду значения факторов возрастают для s -поляризованного света до 20% (рис. 2.10).

При анализе возможностей различных методов регистрации спектров нанослоев на поверхности прозрачных подложек следует упомянуть также и метод спектроскопии НПВО. При углах близких к критическому и при использовании s -поляризованного света данным методом как следует из рис. 2.10 могут быть получены спектры с интенсивностью полосы поглощения анализируемого нанослоя равной 5 процентам. Обсуждая возможности спектроскопии НПВО для исследования нанослоев следует также отметить и возможность дополнительного увеличения интенсивностей полос за счет применения методики многократного отражения, поскольку при однократном полном внутреннем отражении значения коэффициентов отражения близки к 100%.

2.7. Основы интерпретации электронных спектров наноразмерных материалов. Электронные спектры твердых тел с точки зрения квантово-механической теории, как известно, обусловлены переходами электронов между различными энергетическими уровнями, при этом положение полосы в спектре

определяется разностью энергий конечного и исходного электронных уровней. Так, очевидно, что в УФ области спектра будут наблюдаться электронные переходы между энергетическими уровнями, находящимися по шкале энергии на большем расстоянии, например, переходы $\sigma - \sigma'$, чем в видимой области спектра, для которой характерны $\pi - \pi'$ переходы и др. Напомним, что в квантовой химии принято различать три типа валентных электронов — σ , π и n . σ -Электроны описываются волновыми функциями, симметричными относительно оси связи, а π -функциями, обращающимися в нуль на оси связи. n -Электроны локализованы на отдельных атомах и не участвуют в образовании химической связи. Волновые функции σ и π электронов могут быть как связывающими, так и разрыхляющими, уменьшающими энергию связи между атомами. Последние состояния обозначают соответствующей буквой со штрихом — σ' , π' . Наряду с положением полосы в спектре важной характеристикой является ее интенсивность, связанная с вероятностью соответствующего перехода. В практике прикладной спектроскопии интенсивность полосы поглощения принято характеризовать значением коэффициента экстинкции в максимуме полосы поглощения или, что более строго, — интегральной интенсивностью, учитывающей поглощение на всех частотах в пределах данной полосы. Таким образом, изучая спектры нанослоев в УФ и видимой областях спектра можно получить уникальную информацию о свойствах валентных электронов. Рассмотрим далее основные подходы к интерпретации электронных спектров нанослоев различных веществ.

Как показывает опыт, при интерпретации спектров нанослоев имеются различия между нанослоями диэлектриков, с одной стороны, и полупроводников и металлов — с другой. Положение полос в электронных спектрах нанослоев диэлектриков, например оксидов металлов, определяется энергетическими уровнями электронов центрального атома металла и ближайших к нему лигандов и вероятностью переходов между ними, и практически не зависит от толщины нанослоя. Поэтому интерпретацию таких спектров следует проводить по аналогии с интерпретацией электронных спектров комплексных соединений и блочных твердых тел. В то же время в спектрах нанослоев проводящих электрический ток веществ — металлов, полупро-

водников и органических веществ, имеющих системы сопряженных химических связей, могут наблюдаться размерные эффекты, и при интерпретации данных спектров следует учитывать толщину и морфологию исследуемого нанослоя.

В первую очередь на примере оксидов металлов рассмотрим основные положения интерпретации электронных спектров диэлектриков и сделаем это с использованием представлений теории молекулярных орбиталей и теории кристаллического поля лигандов.

2.7.1. Интерпретация спектров наноразмерных диэлектриков. Согласно теории молекулярных орбиталей частицу диэлектрика-оксида можно представить как совокупность металл-кислородных полиэдров. При взаимодействии валентных орбиталей атомов кислорода и металла в таких полиэдрах возникает квазинепрерывная полоса состояний, ответственных за образование элемент-кислородных связей, т.е. возникают так называемые молекулярные орбитали $MO_{св}$ (рис. 2.19). Выше по энергии лежит узкая зона несвязывающих, в основном кислородных орбиталей, так как атомы кислорода не могут использовать при образовании химической связи в оксиде по 6 электронов, которые локализованы на атомах, а на энергетической диаграмме на несвязывающих орбиталях MO_n .

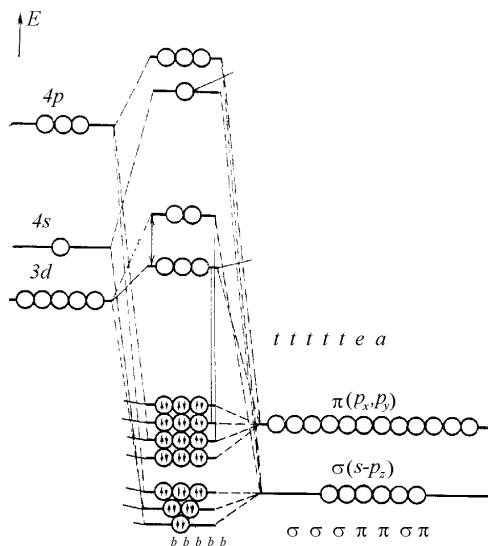


Рис. 2.19. Схема электронного строения октаэдрического комплекса переходного металла [5].

Далее на схеме выше по энергии расположена зона, образованная d -орбиталями металла. Степень ее заполнения можно легко определить из валентной конфигурации атома с учетом его формальной степени окисления. В верхней части энергетической

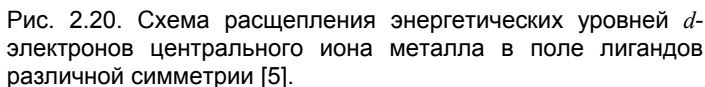
диаграммы располагаются зоны незаселенных электронами разрыхляющих орбиталей число которых соответствует числу занятых связывающих орбиталей $MO_{св}$. Пользуясь приведенной схемой можно сравнительно легко провести классификацию возможных переходов электронов, определяющих спектр оксида в УФ и видимой областях. При этом только следует учитывать, что действуют следующие правила отбора: 1) среди возможных переходов запрещены переходы с изменением спина электрона, 2) маловероятны переходы, при которых происходит возбуждение более чем одного электрона, 3) запрещены переходы в пределах одного набора p - или d -орбиталей.

Согласно данным правилам отбора наиболее вероятным электронным переходом будет переход при возбуждении электрическим полем световой волны электрона с p -орбитали атома кислорода на вакантную d -орбиталь атома металла. При таком переходе происходит существенное перераспределение электронной плотности внутри металл-кислородного полиэдра и поэтому он получил название перехода с «переносом заряда». В спектре ему будет соответствовать интенсивная полоса поглощения в УФ области.

Кроме координации центрального иона металла на положение полос в спектрах оказывает влияние и степень окисления

иона металла. Так, например, полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ лежат в более коротковолновой области, чем полосы $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, соответственно при 56 000 и 40 000 cm^{-1} . Весьма заметную роль, особенно в спектрах нанослоев, образованных оксидами с переменной степенью окисления, играют и полосы переноса заряда, обусловленные электронными переходами между ионами металлов в различной степени окисления, то есть спектры переноса заряда $Me_1 \rightarrow Me_2$. В качестве примера таких спектров приведем спектры поглощения оксида железа, образованного железо-кислородными полиэдрами с различной степенью окисления Fe и сочлененные ребрами или гранями. При такой геометрии возникает возможность перекрывания *d*-орбиталей ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Переходы с переносом заряда в этом случае происходят тогда, когда вектор электрического поля световой волны направлен параллельно химической связи $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ или когда имеется компонента этого вектора, параллельная направлению данной связи. В такой геометрии создаются условия для переноса электрона от иона Fe^{2+} к Fe^{3+} и возникает «осцилляция» степени окисления иона железа. В качестве примера подобных спектров можно привести и спектры с переносом заряда в оксидах, содержащих ионы Ti^{3+} и Ti^{4+} и Fe^{2+} и Ti^{4+} . Как установлено, в спектрах данных соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения с максимумом при 20 000–24 000 cm^{-1} . Кроме полос поглощения, описываемых в рамках теории молекулярных орбиталей, в спектре можно выделить также и полосы с интенсивностью на порядок и более меньшей и расположенные в более длинноволновой видимой области спектра.

Для объяснения их природы используют представления теории кристаллического поля лигандов. Согласно им лиганды, в рассматриваемом случае оксидов атомы кислорода создают вокруг центрального атома металла электростатическое поле определенных симметрии и напряженности и это приводит к расщеплению электронных термов металла вследствие частичного или полного снятия орбитального вырождения (рис. 2.20). Понятно, что такому расщеплению подвергаются только термы внешних незаполненных *d*- и *f*-оболочек металла.



Отмеченный эффект расщепления вырожденных d -орбиталей приводит к появлению на энергетической схеме новых уровней электронов и, как следствие — появлению в спектрах полос поглощения в той спектральной области, где казалось бы их не должно быть. Другими словами, вследствие расщепления нарушается одно из отмеченных выше правил отбора, гласящее о запрете переходов электронов внутри одного набора орбиталей. Для оксидов расстояние по шкале энергии

между расщепленными d -уровнями значительно меньше, чем между энергетическими уровнями p -электронов кислорода и d -электронов металла, и именно поэтому положение полос, относящихся переходам между d -уровнями металла, находится в более длинноволновой, видимой области спектра. Важной особенностью энергетической диаграммы является возможность предсказания числа полос в спектре полиэдров металл-лиганд с различной симметрией. Из схемы на рис. 2.20 следует, что в поле октаэдрического и тетраэдрического окружения вырожденные d -орбитали расщепляются давая два энергетических уровня, а именно, вырожденными являются орбитали $d_{x,y}, d_{xz}, d_{yz}$ и $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$. Это приводит к тому, что в спектре данных полиэдров будет наблюдаться только одна полоса поглощения, обусловленная переходом между отмеченными уровнями. Более того, на основе данного рассмотрения может быть сделан вывод о том, что в случае октаэдра расстояние между расщепленными уровнями будет больше, а это значит, что для октаэдра полосы поглощения будут находиться в более коротковолновой области, чем тетраэдра. Данные эффекты могут быть использованы, естественно, в практике спектроскопии для определения из экспериментальных спектров координации центрального атома металла.

2.7.2. Интерпретация спектров наноразмерных полупроводников. К полупроводникам, как известно, относится сравнительно обширный класс веществ, которые имеют конечную, но меньшую электропроводность, чем металлы. Они образованы, как правило, атомами одного типа, как например Si или Ge, или атомами ряда металлов с элементами, имеющими сравнительно низкую электроотрицательность, такими как S, Se и др. У таких соединений с точки зрения зонной теории твердого тела для перехода валентных электронов в зону проводимости требуется приложить энергию не меньшую, чем ширина запрещенной зоны, а именно, от долей эВ до нескольких эВ. Важными особенностями полупроводников является зависимость их проводимости от температуры, освещения светом видимого или УФ диапазонов, наличия примесей и т.д.

Другим характерным признаком большинства полупроводников является то, что степень ионности химических связей и

дипольные моменты, которые возникают в процессе колебательных движений атомов в решетке сравнительно невысоки. В совокупности с относительно высокой массой образующих полупроводники атомов это приводит к тому, что в ИК области полосы поглощения лежат в дальней области. Другими словами, полупроводники прозрачны в средней ИК области и только имеют в зависимости от состава в высокочастотной области, т.е. ближней ИК, видимой или УФ широкую полосу поглощения, обусловленную поглощением электронами, возбуждаемыми светом с переходом из валентной зоны в зону проводимости. Эта полоса поглощения характеризуется так называемым “краем” поглощения со стороны низких частот и ее положение определяется шириной запрещенной зоны полупроводника. Так, для узкозонные характеризуются краем полосы в ближней ИК области спектра (см. таблицу 1).

Таблица 1. Значения ширины запрещенной зоны, показателя преломления и области прозрачности ряда полупроводников.

Хим. формула	Ширина запр. зоны, эВ ($T = 300\text{K}$)	Пок. преломл. ($\lambda = 10 \text{ мкм}$)	Обл. прозрачн., мкм
Si	1,12	3,42	1,1 – 6,5
GaAs	1,42	3,30	0,9 – 17,3
GaP	2,27	3,02	0,54 – 19,5
ZnSe	2,70	2,41	0,51 – 19,0
PbTe	0,31	5,66	4,0 – 20,0

Кроме соответствия энергии фотона ширине запрещенной зоны полупроводника важным условием является соответствие закону сохранения импульса. Дело в том, что у ряда полупроводников взаимная “форма” орбиталей зон валентной и проводимости такова, что полученный электроном импульс от сравнительно длинноволнового по отношению к постоянной решетки фотона не будет переводить его в зону проводимости. Было показано, что такой переход при энергии фотона вблизи края полосы поглощения может быть возможен только с участием фонона кристаллической решетки полупроводника. Такие полупроводники называют непрямозонными. К ним относятся, например Si, Ge, SiC, GaP, а прямозонными являются GaAs, InSb, ZnSe, CdSe, InP, GaN и т.д. Последние начинают интенсивно

поглощать свет уже при энергиях кванта света, соответствующих ширине запрещенной зоны. Коэффициенты поглощения при таких энергиях у непрямозонных существенно меньше, например край полосы поглощения у нелегированного Si лежит при 1,1 эВ в ближней ИК области, но коэффициент поглощения кремнием света в видимой области, например для $\lambda = 620$ нм равен только 0,05. Наибольшее поглощение кремнием наблюдается в УФ области для квантов света с энергией больше 3 эВ, когда происходит прямой переход электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Переход электрона с валентной связи полупроводника приводит к образованию так называемой “дырки” – положительно заряженной вакансии и если у металла электрон относительно свободно перемещается между атомами кристаллической решетки, то у полупроводника его движение в определенных условиях коррелирует с движением дырки. В последнем случае говорят об образовании экситона, представляющего собой квазичастицу, состоящую из положительно заряженной дырки и связанную с ней кулоновскими силами отрицательно заряженного электрона, являющуюся аналогом атома водорода. Такие экситоны были впервые обнаружены в 1951 году Е. Гроссом и Н. Карриевым при анализе спектра Cu_2O , в котором была замечена серия ридберговских полос поглощения аналогичная серии полос в спектре атома водорода. Изучению экситонов в полупроводниках посвящено большое число работ и такие экситоны стали называть экситонами Ванье-Мотта, характеризуемыми тем, что их радиус определяется по формуле $r_{\text{ex}} = n^2 \hbar^2 \epsilon_m / \mu e^2$ (где n – квантовое число, \hbar – постоянная Планка, μ – приведенная масса экситона, e – заряд электрона, ϵ_m – диэлектрическая проницаемость среды) и составляет, в частности, для ZnSe 6 нм, а для GaAs 15 нм, т.е. величину в несколько раз превышает постоянную решетки. Для узкозонных полупроводников радиус может составлять несколько десятков нанометров, например для InSb 86 нм.

Было установлено, что экситоны аналогично атомам могут образовывать молекулы, т.е. ассоциаты нескольких экситонов, которые при определенных условиях могут образовывать как своеобразный “газ”, так и “жидкость”. Однако они существуют в объемных полупроводниках только при низкой температуре и распадаются при повышении температуры до комнатной. В то-

же время показаны многочисленные факты существования экситонов в наноразмерных материалах, поскольку для них характерно наличие поверхности и множества границ раздела, на которых атомы имеют энергетические состояния отличные от объемных.

Рассмотрим далее кратко особенности оптических спектров наноразмерных полупроводников. Важным вопросом при изучении этих особенностей является понимание закономерностей изменения спектров в ряду наночастиц полупроводников различного размера. Подобные изменения становятся очевидными, если представить себе характер изменения химических связей при переходе от гипотетической двухатомной молекулы, как прототипа соединения, образующего кристаллическую решетку полупроводника к его наночастицам и далее к блочному твердому телу. Очевидно, что при образовании “ассоциатов” таких молекул и далее твердого тела электронные уровни, отвечающие электронам химических связей, будут уширяться за счет влияния соседних атомов. Благодаря этому расстояние между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости будет уменьшаться, а это значит, что край полосы поглощения в спектрах в ряду таких образцов будет смещаться в более длинноволновую область (рис. 2.21). Для наночастиц полупроводников размерный эффект будет наблюдаться и вследствие того, что их размер оказывается меньше, чем размер экситона. При анализе размерных эффектов в полупроводниках следует учитывать, что в наноматериалах состояние атомов на поверхности отличается от состояния в объеме кристалла, например, в результате их взаимодействия с окружающей средой. И эти особенности могут существенно влиять на оптические свойства полупроводников.

В качестве наглядного примера резкого изменения свойств полупроводника в наноразмерном состоянии можно отметить пористый кремний (pSi), который получают электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворе HF или избирательным химическим травлением в растворе одного из окислителей, например HNO_3 , и HF. В 1990 году было показано, что после такой обработки образуются нанокристаллы кремния и они проявляют свойства прямозонного полупроводника для которого характерно не только интенсивное поглощение света в видимой области, но и эффект фото- или электролюминесценции при комнатной температуре. Это происходит вследст-

вие того, что pSi имеет развитую внутреннюю поверхность, на которой присутствуют химические связи Si-H, существенно изменяющие электронную энергетическую диаграмму.

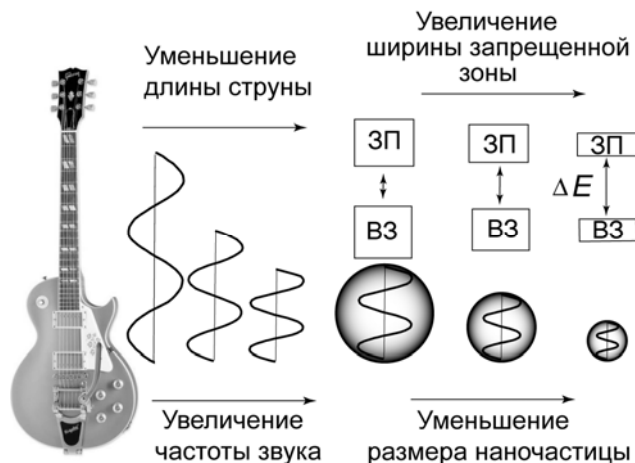


Рис. 2.22. Схематическое изображение волнового процесса в гитарных струнах различной длины и волновых электронных процессах в наночастицах полупроводника различных размеров.

Совершенно очевидно, что среди наноразмерных материалов кроме наночастиц, так называемых “нольмерных” или 0D материалов можно выделить “одномерные” или другими словами (1D) нанопроволоки, наностержни, двухмерные (2D) или на-ноплоскости и наноллисты, а также трехмерные (3D) – колодные или фотонные кристаллы. Их оптические свойства и тесно связанные с ними электрические свойства будут определяться особенностями морфологии, а многообразие таких свойств может быть задано размером каждой из этих частиц и их взаимным расположением в пространстве. В терминах физики полупроводников при описании физических свойств таких структур говорят о наноразмерных так называемых “квантовых точках”, “квантовых ямах” и т.д.

Важным способом достижения практически важных свойств таких наноматериалов является также их легирование различными примесями, которые существенно изменяют как

дырочную, так и электронную проводимость и оптические свойства и позволяют создать множество различных практически важных изделий для нано- и микроэлектроники, оптики и оптоэлектроники. Проблемы создания таких изделий и достижения в этой области подробно рассмотрены в литературе, например в [7-10].

2.7.3. Интерпретации спектров наноразмерных металлов. Наноразмерные частицы металлов в последние годы находят все большее практическое применение и поэтому изучению их оптических свойств и спектров уделяется повышенное внимание. Среди исследуемых объектов можно выделить, прежде всего их коллоидные растворы, катализаторы, фотокатализаторы, стекла с добавками нанометаллов, изделия нанофотоники, метаматериалы и т.д. Следует отметить, что наибольшее число работ в этой области посвящено изучению наноразмерных частиц золота и поэтому мы далее рассмотрим основные закономерности изменения спектров наночастиц именно на его примере.

Спектр поглощения нанокompозитных материалов, содержащих наночастицы благородных металлов определяется когерентным возбуждением плазменных колебаний электронного газа в наночастицах металлов падающим световым полем. Такие плазменные колебания вследствие ограниченных размеров наночастиц приводят к возбуждению так называемых поверхностных плазмонов в отличие от объемных плазмонов, характеризующих макроскопические объемы этих же металлов. В то время как энергия объемного плазмона равна $\hbar\omega_p$, энергия поверхностного плазмона в окруженной воздухом шарообразной частице равна частоте Г. Фрелиха [11] $\omega_F = \omega_p / (1 + 2\varepsilon_m)^{1/2}$ и далее, если считать диэлектрическую проницаемость воздуха $\varepsilon_m = 1$, $\omega_F = \omega_p / (3)^{1/2}$.

При описании оптических свойств таких наноразмерных частиц важным является вопрос о соответствии диэлектрической проницаемости наночастиц значениям для объемных соединений, поскольку в частицах металла, размеры которых меньше средней длины пробега электронов проводимость может определяться столкновениями электронов с границей раздела. Для описания эффектов столкновения было предложено постоянную затухания γ_0 в теории Друде, которая обратно про-

порциональна времени между столкновениями электронов проводимости, увеличить вследствие добавочных столкновений с ограничивающей частицу поверхностью. В предположении, что граница отражает электроны диффузно можно записать $\gamma = \gamma_0 v_F / L$; где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми, L — эффективная средняя длина пробега до столкновения с поверхностью. Для шара считается $L = 4/3R$ и

$$\varepsilon'' = \omega_p^2 \gamma / \omega^3 = \omega_p^2 / \omega^3 (\gamma_0 + 3v_F / 4R).$$

Как показывают вычисления для частиц с диаметром 11,5 нм значения ε'' удваиваются по сравнению с величиной для объемного вещества, а это приводит к изменению формы полосы в спектре, соответствующей поверхностному плазмону.

При анализе оптических свойств наноразмерных частиц металлов следует учитывать, что коэффициент экстинкции $Q_{\text{экт}}$ для полосы поглощения в спектре определяется не только поглощением, но и рассеянием:

$$Q_{\text{экт.}} = Q_{\text{погл.}} + Q_{\text{расс.}}$$

Данные коэффициенты зависят от диэлектрической проницаемости окружающей среды (ε_m) и самой наночастицы (ε), ее радиуса R и определяются в приближении рэлеевского рассеяния по формулам:

$$Q_{\text{погл.}} = 4(kR) \text{Im}(\varepsilon - \varepsilon_m) / (\varepsilon + 2\varepsilon_m),$$

$$Q_{\text{рас.}} = 8/3(kR)^4 \text{Im}(\varepsilon - \varepsilon_m) / (\varepsilon + 2\varepsilon_m), \text{ где } k = 2\pi/\lambda.$$

Из анализа этих формул следует, что для малых размеров частиц основной вклад в ослабление света вносит его поглощение и влиянием рассеяния можно пренебречь и также то, что максимальные значения данные коэффициенты будут принимать при величине диэлектрической проницаемости наночастиц равной $-2\varepsilon_m$. Собственно, последнее условие и называется условием плазмонного резонанса, которое с учетом формулы Друде для частотной зависимости диэлектрической проницаемости металлов дает формулу:

$$\lambda_{\text{max}} = \lambda_p (\varepsilon_\infty - 2\varepsilon_m)^{1/2}.$$

С помощью данной формулы для известных ε_∞ и λ_p для золота равных 12,2 и 131 нм [12] может быть найдено значение λ_{max} , которое оказывается равным 520 нм.

Между тем, о поверхностных плазмонах говорят только начиная с частиц размером более 2-3 нм, поскольку для меньших частиц в зоне проводимости появляются дискретные уровни и

они характеризуются широкой слабоинтенсивной полосой с максимумом около 510 нм.

В случае больших частиц, характеризуемых соотношением $R \geq \lambda/20$, изменения положения и формы полос в спектрах будет зависеть также и от значения $Q_{\text{расс.}}$ и поэтому для описания оптических свойств таких частиц необходимо использовать представления теории Г. Ми. Согласно этой теории для наночастиц золота с размером более 10 нм максимум полосы поглощения при 520 нм с увеличением размера частиц будет смещаться в сторону больших длин волн и сама полоса будет уширяться. Эксперименты и расчеты показывают, что с увеличением размера от 10 до 100 нм максимум смещается до 575 нм. При этом окраска коллоидного раствора золота меняется от рубиновой к фиолетовой и далее становится бледно-голубой для частиц самых больших размеров. Для частиц размером на уровне 250 нм в спектре наряду с поглощением можно заметить и рассеяние света.

Кроме размера наночастиц золота на положение полос в спектре влияет и их форма, так как она определяет пространственное распределение зарядов в наночастице, индуцированных под воздействием поля. Различные варианты такого распределения зарядов для шарообразной частицы показаны на рис. 2.22.

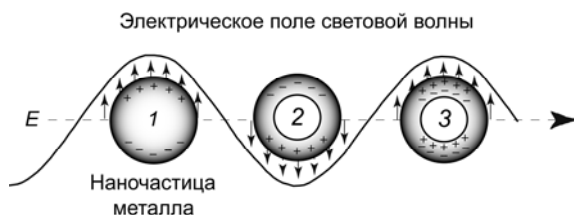


Рис. 2.22. Схематическое изображение распределения зарядов в шарообразных наночастицах металла в электрическом поле световой волны. 1 – шарообразная наночастица, 2 и 3 – полая оболочка.

Как следует из рис. 2.22 (1) электрическое поле световой волны в шарообразных частицах возбуждает только один тип плазмонов с осцилляцией электронной плотности на поверхности шара. Однако в шарообразных и полых можно выделить уже

два типа, отличающиеся распределением зарядов в пределах стенки полости и это значит, что в спектре полых наночастиц будет наблюдаться уже 2 полосы поглощения, причем их положение для наиболее мелких частиц будет определяться не только диаметром шарообразной частицы, но и толщиной стенки такой оболочки. Очевидно, что более сложная картина распределения зарядов получится для полых оболочек с несимметричным расположением полости внутри шарообразной частицы приводящим к тому, что толщина стенки по окружности не будет иметь постоянное значение. Пример таких несимметричных полых оболочек показан на рис. 2.24. В этом случае число полос в спектре таких несимметричных оболочек должно возрасти по сравнению со спектрами симметричных. К более сложному случаю относится также и вариант полый сферы, в которой находится другая сфера. Число полос в спектре таких объектов, которые иначе называют “матрешка”, естественно, будет больше, чем в спектре полый сферы. Но в настоящем учебном пособии мы не рассматриваем эти варианты, так как интерпретация подобных спектров далеко выходит за рамки его рамки.

Наиболее наглядно эффект влияния формы наночастиц на положение полос в спектре может быть показан на примере спектров наностержней (рис. 2.23).

Экспериментально установлено, что спектры наностержней по сравнению со спектрами шарообразных частиц имеют полосы поглощения в низкочастотной области и их положение определяется соотношением длины стержня к диаметру. Например, наностержни диаметром 10 нм и соотношением длины к диаметру равным 3 кроме полосы с максимумом 520 нм имеют полосу поглощения 650 нм, соотношением равным 6 – 800 нм, а 15 – 2100 нм.

Этот эффект имеет очевидное объяснение связанное с тем, что вдоль стержня наблюдается для световой волны меньше пространственных ограничений для возбуждения плазмонов и в этом отношении “струна” оказывается более длинной и поэтому возбуждается плазмон с меньшей частотой.

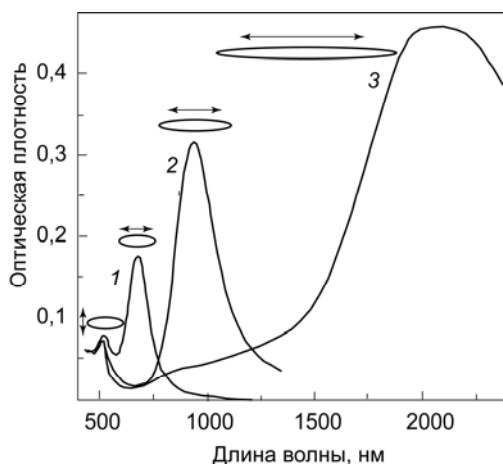


Рис. 2.23. Спектры поглощения нано-стержней золота с диаметром 10 нм и соотношениями длины к диаметру равными около 3 (1), 6 (2), и 15 (3).

Суммируя изложенные в данном параграфе результаты относительно закономерностей изменения оптических свойств наночастиц металлов в рядах наночастиц с близкой морфологией можно объединить различные рассматриваемые группы наночастиц так, как это показано на рис. 2.24 и выделить среди них ряды шарообразных частиц различного диаметра, полые частицы с различным диаметром полости, наностержни с различным соотношением длины к диаметру и т.д.

В специальную группу на этом рисунке выделены наночастицы металлов с оболочкой из диэлектрика. Для таких частиц положение полос в спектрах каждого из металлов будет определяться соотношением диаметра наночастицы и толщины диэлектрической оболочки, а также ее показателем преломления. Расчеты и эксперименты показывают, что при прочих равных условиях с возрастанием толщины оболочки сферы максимум в спектре будет сдвигаться в сторону больших длин волн. Аналогичный эффект смещения максимума наблюдается, если получать спектры наночастиц в прозрачных средах с диэлектрической проницаемостью отличной от единицы, а именно, с возрастанием диэлектрической проницаемости наблюдается смещение максимума в сторону больших длин волн.

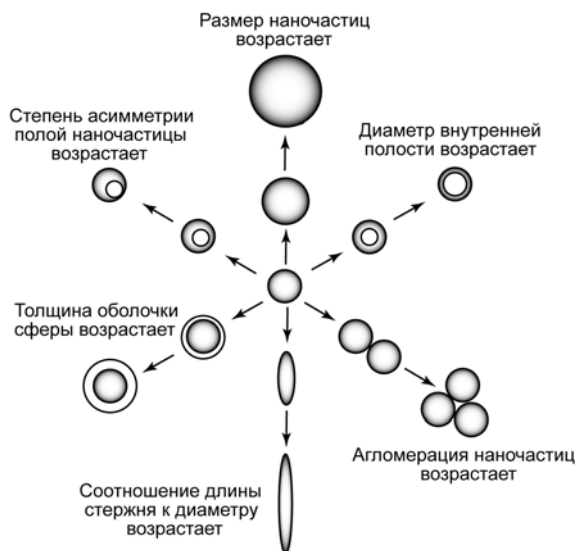


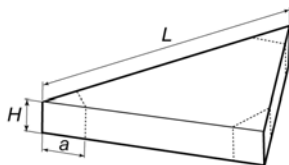
Рис. 2.24. Схема разделения наноразмерных частиц золота на различные группы с учетом их размера и формы.

Обсуждая совокупность приведенных результатов, следует заметить, что даже наноразмерные частицы золота имеют кристаллическую структуру, а значит огранку кристаллов с формой различных кристаллических плоскостей отличной от показанной на рисунках сферической. Например, кристаллы золота размером 3-5 нм имеют форму икосаэдра, хотя в объеме оно и кристаллизуется в ГЦК-решетку. Но, в первом приближении для так называемых 1D наночастиц можно, конечно, утверждать об их близости к шару.

Для других металлов, в частности серебра, его наноразмерные кристаллы могут иметь более сложную форму, например тригональных призм, показанных на рис. 2.25 и, очевидно, для них уже нужно учитывать вклад влияния различных морфологических характеристик таких наночастиц на положение полос в спектре. Так, для тригональных призм серебра с длиной грани $L = 100$ нм и толщиной $H = 16$ нм экспериментально показано смещение максимума полосы поглощения от 780 до 590

нм с возрастанием величины a , описывающей степень “усечения” данных призм, от 0 до 10 нм.

Рис. 2.25. Схематическое изображение нанокристалла серебра.



Подводя итог изложению данного материала, следует отметить, что теория Г. Ми справедлива только для сравнительно малой концентрации наночастиц в матрице и в приближении отсутствия между ними взаимодействия. Если расстояние между наночастицами уменьшается и становится возможным своеобразное слипание наночастиц с образованием более крупных агрегатов, то в поглощении появляется второй пик плазмонного поглощения, смещенный в более длинноволновую область. В этом случае происходит появление нового «продольного» плазмонного резонанса вдоль цепочки, образованной агрегатами наночастиц аналогично резонансу в наностержнях.

Примером таких спектров являются спектры наночастиц золота размером 10-30 нм, показанные на рис. 2.26. После прогрева образца на воздухе в спектре можно заметить увеличение интенсивности полосы поглощения в области 985 нм, которая возникает из-за агломерации наночастиц золота, фиксируемой из независимых исследований методом сканирующей электронной микроскопии.

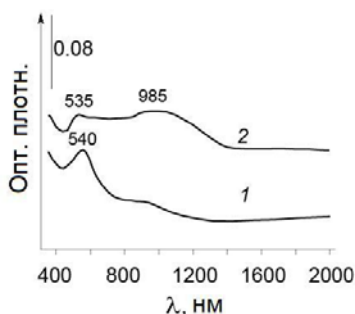


Рис. 2.26. Спектры пропускания наночастиц золота, синтезированных методом ионного наслаивания на поверхности слоя ИТО, нанесенного магнетронным распылением на стекло, полученные до (а) и после (б) прогрева на воздухе при температуре 200°C.

При этом теоретическое моделирование подобных объектов удобно проводить в рамках теории, описывающей среду из плотно упакованных наночастиц внутри диэлектрической матрицы. Такой теорией является теория Максвелла – Гарнета, которая базируется на уравнениях Клаузиуса – Мосотти. В этой теории композитный материал описывается эффективной комплексной диэлектрической постоянной ε_c , даваемой выражением:

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + K \varepsilon_m} = f_m \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + K \varepsilon_m}$$

где ε и ε_m – диэлектрические постоянные наночастиц металла и матрицы соответственно. В отличие от теории Г. Ми, ε_m является также комплексной функцией, зависящей от частоты света. f_m представляет собой объемную долю наночастиц в матрице, а K – параметр экранирования, определяемый формой наночастиц. Для сферических частиц $K = 2$, а для вытянутых эллипсоидов, ориентированных вдоль направления падения излучения $K = 1$. Эта величина обращается в бесконечность для плоских дисков, ось вращения которых ориентирована перпендикулярно направлению падающего света.

Подводя итог изложению материала в настоящем параграфе следует сделать вывод, что в оптических спектрах наноразмерных металлов наблюдается множество эффектов, связанных с изменением морфологии таких частиц и это делает оптическую спектроскопию информативным методом их исследования.

Вопросы для самоподготовки:

1. Дайте сравнительную характеристику методик регистрации спектров пропускания и отражения-поглощения.
2. Как изменяется интенсивность полос в спектрах пропускания с увеличением толщины исследуемого слоя?
3. При каких условиях удается получить наиболее контрастные спектры пропускания и отражения-поглощения?
4. Спектры НПВО получают при углах падения света на границу раздела двух сред меньших или больших критического?
5. Какие образцы наиболее эффективно изучать с помощью методики спектроскопии диффузного отражения? Почему эта методика является более чувствительной, чем методика пропускания?

6. Как влияет размер наночастиц полупроводника на положение края полосы поглощения в его абсорбционном спектре?
7. Как изменяется спектр наностержней золота одинакового диаметра с возрастанием отношения длины стержня в его диаметру?
8. Чем отличаются спектры агломератов наночастиц золота от спектров не взаимодействующих друг с другом наночастиц?

Список литературы для главы 2.

1. Пак В.Н., Вентов Н.Г., Кольцов С.И. // Теор. и exper. химия. 1974. Т. 10. С.711–713.
2. Губайдуллин В.И. Синтез и исследование многослойных регулярных структур на основе соединений A^2B^6 : Канд. дис. Л., 1987.
3. Романычев А.И. Прецизионный синтез тонких пленок ZnS и CdS и получение на их основе многослойных периодических структур: Канд. дис. Л., 1987.
4. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Методы молекулярной спектроскопии. г. СПб.: Изд-во Професионал. 2008. 338 стр.
5. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра. 1984. 196 с.
6. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1983. 117 с.
7. Вартамян Т.А., Ващенко Е.В. Введение в наноплазмонику. СПб: НИУИТМО, 2012. 86 с.
8. Воробьев Л. Б., Изченко Е. Л., Фирсов Д. А., Шалыгин В. А. Оптические свойства наноструктур. Наука, 2001. 188 с.
9. Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Изченко Е.Л., Федоров А.В., Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Пржибельский С.Г. Оптика наноструктур. СПб «Недра», 2005 г. 326 с.
10. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М: Наука. 1986. 367 с.
11. Фрелих Г. Теория диэлектриков / Пер. с англ.; Под. ред. Г.И.Сканави. М.: Изд-во иностр. лит. 1960. 251 с.
12. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойство, биомедицинское применение. М.: Наука. 2008. 319 с.

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РЕГИСТРАЦИИ ИК СПЕКТРОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

3.1. ИК спектры пропускания нанослоев, полученные в поляризованном излучении. Если подложка, на которой находится анализируемый нанослой, прозрачна в области полос поглощения слоя, то его спектр в принципе может быть получен по методике пропускания. Как известно, согласно этой методике (рис. 3.1) образец со слоем помещается в пучок излучения спектрофотометра и проводится регистрация интенсивности компоненты, прошедшей сквозь него. Основной проблемой при использовании этой методики является только невысокая контрастность спектров даже для сравнительно сильно поглощающих анализируемых слоев.

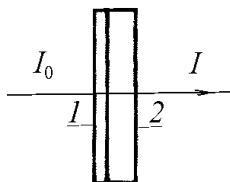


Рис. 3.1. Оптическая схема регистрации спектров пропускания нанослоев.

1 — исследуемый слой; 2 — прозрачная подложка.

В значительной мере, однако, возможности ИК спектроскопии пропускания могут быть расширены благодаря применению при регистрации спектров наклонных углов падения и поляризованного излучения. В этих условиях оптический путь излучения в исследуемом слое должен возрасти и пропорционально ему должна увеличиваться контрастность спектров. Доказать данное предположение можно, в первую очередь, путем вычислений интенсивностей полос в спектрах с использованием уравнений (1.35) на примере углов падения в диапазоне 0–90° и широкого круга слоев и подложек, в том числе слоя слабопоглощающего органического вещества и слоя сильнопоглощающего аморфного SiO_2 , а также подложек с показателем преломления от 1,46 (кварц) до 4,0 (германий).

В качестве параметра, оценивающего степень поглощения излучения в слое можно использовать так называемый фактор

пропускания $\Delta T/T$, определяемый как отношение разности интенсивности излучения, прошедшего чистую подложку T_0 и подложку с анализируемым слоем T , к интенсивности излучения, прошедшего чистую подложку: $\Delta T/T = (T_0 - T)/T_0$.

Как показали вычисления факторов пропускания, приведенные на рис. 3.2–3.4, интенсивности полос поглощения увеличиваются с ростом угла падения как для s -, так и для p -поляризованного излучения. Например, для p -поляризованного излучения значения факторов $\Delta T/T$ для углов $\varphi = 88^\circ$ возрастают по сравнению с $\varphi = 0^\circ$ примерно в 7 раз. Нетрудно заметить, что при постоянном угле величина фактора увеличивается с ростом показателя преломления подложки (для больших φ и $n_3 = 3,42$ и $4,0$ значения фактора примерно в 2 раза больше, чем для $n_3 = 1,46$). Последний эффект становится понятным, если учесть, что подложки со сравнительно большим показателем преломления из-за большего значения компоненты излучения, отраженной от внешней границы слой–подложка, имеют меньшие величины T_0 и соответственно большее значение фактора.

Большой интерес представляет также изучение влияния на

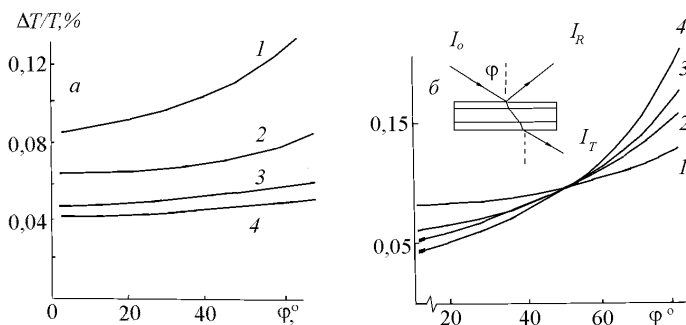


Рис. 3.2. Изменение фактора пропускания $\Delta T/T$ в зависимости от угла падения φ s -(а) и p -поляризованного (б) излучения на подложку со слоем. $n_1 = 1$; $n_2 = 1,3$; $k_2 = 0,1$; $d_2 = 1$ нм; $\nu = 3300$ см $^{-1}$; $n_3 = 1,46$ (1); $2,38$ (2); $3,42$ (3); $4,0$ (4).

значения факторов пропускания показателя преломления n_1 окружающей подложки со слоем иммерсионной среды. Как следу-

ет из рис. 3.5, с увеличением n_1 от 1,0 до 2,37 величина фактора для слоев на подложке с $n_3 = 4,0$ возрастает примерно в 7–8 раз.

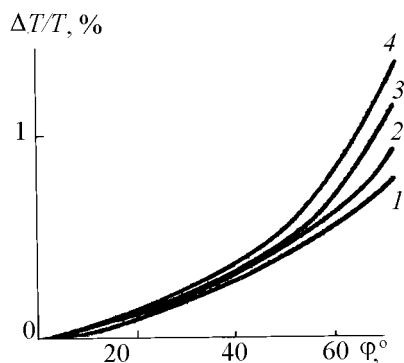


Рис. 3.3. Изменение фактора пропускания $\Delta T/T$ в зависимости от угла падения φ p -поляризованного излучения на подложку со слоем SiO_2 . $n_1 = 1$; $n_2 = 0,54$; $k_2 = 0,44$; $\nu = 1240 \text{ см}^{-1}$; $d = 1 \text{ нм}$; $n_3 = 1,46$ (1), 2,38 (2), 3,42 (3), 4,0 (4).

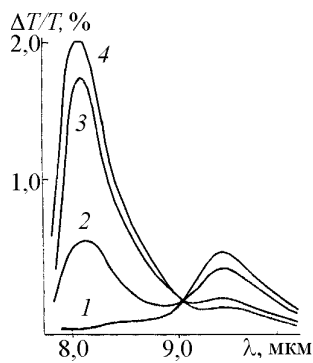
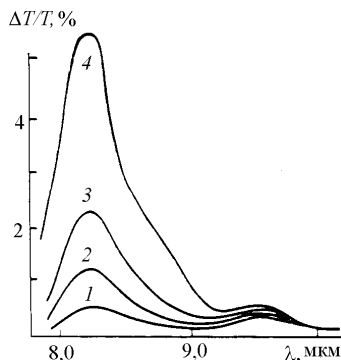


Рис. 3.4. Расчетный ИК спектр пропускания слоя SiO_2 на поверхности кремния при различных углах падения p -поляризованного излучения ($\varphi = 0$ (1), 60 (2), 85 (3), 88° (4)). $n_1 = 1$; $d = 1 \text{ нм}$; $n_3 = 3,42$.

Данный эффект, на наш взгляд, также может быть объяснен большим оптическим путем, который проходит ИК излучение в анализируемом слое в случае направления его на слой из иммерсионной среды с большим показателем преломления, поскольку из уравнения Снеллиуса (1.1) известно, что угол преломления при прочих равных условиях будет большим, если свет направляется из среды более оптически плотной. Вместе с тем на границе раздела иммерсионная среда–слой может

наблюдаться также отражение части излучения, которое прошло через слой и частично отразилось на границе раздела слой–подложка, благодаря чему создаются условия для многократного прохождения излучения через слой и дополнительного увеличения оптического пути излучения в слое.

Рис. 3.5. Расчетный ИК спектр пропускания слоя SiO_2 толщиной 1 нм на поверхности кремния при угле падения $\varphi = 60^\circ$ p -поляризованного излучения и показателях преломления иммерсионной среды равных: $n_1 = 1,0$ (1), 1,3 (2), 1,69 (3), 2,37 (4).



Таким образом, анализируя приведенные результаты, в качестве условий наибольшей контрастности регистрации ИК спектров пропускания слоев следует выбрать наибольшие углы падения излучения, p -поляризованное излучение, подложки и иммерсионные среды с максимальными показателями преломления. Это означает, что максимальные значения увеличения контрастности могут быть достигнуты при исследовании слоев на границах раздела германий-германий ($n_3 = 4,0$) и кремний-кремний ($n_3 = 3,40$) при углах падения излучения в диапазоне $85\text{--}89^\circ$.

Следует заметить, что отмеченные закономерности находятся в хорошем соответствии с результатами эксперимента (рис. 3.6). В качестве объекта исследования в этом эксперименте использовались слои SiO_2 толщиной 1,4 нм, полученные окислением кремния, а в качестве иммерсионной среды — легкоплавкое халькогенидное стекло ИКС-35 с показателем преломления $n_1 = 2,37$, которое наносилось в зону контакта, как это показано на рис. 3.6, между пластиной кремния и призмой, изготовленной из материала KRS-5, также имеющей $n_1 = 2,37$. Образец нагревался до температуры $80\text{--}90^\circ\text{C}$, стекло ИКС-35

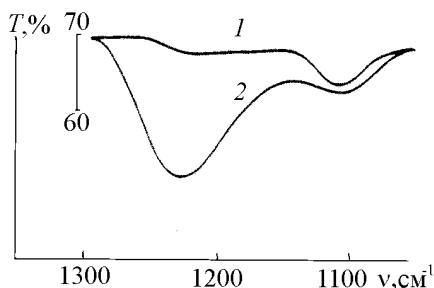


Рис. 3.6. Экспериментальный спектр пропускания слоя SiO_2 толщиной 1,4 нм на Si, полученный в p -поляризованном излучении при $\varphi = 60^\circ$ и $n_1 = 1,0$ (1) и 2,37 (2).

размягчалось, смачивало образец и призму, благодаря чему между ними достигался оптический контакт, а после остывания до комнатной температуры стекло затвердевало и образец кремния, окруженный с двух сторон призмами, был готов для регистрации его спектров.

В ходе получения спектра ИК излучение направлялось под углом 60° на поверхность призмы KRS-5, далее проходило сквозь призму и слой халькогенидного стекла, исследуемый слой, пластину кремния, вновь исследуемый слой, который был нанесен с двух сторон кремния, и далее следующий слой халькогенидного стекла и выходную призму KRS-5, необходимую для того, чтобы оставить неизменным направление пучка излучения, входящего во внешнюю призму и образец.

Как показали экспериментальные спектры, интенсивность полосы поглощения слоя SiO_2 в области частот продольных колебаний при 1240 см^{-1} примерно в 7–8 раз выше, чем в спектре того же слоя SiO_2 , но полученном при таком же угле падения излучения, но без использования иммерсионной среды.

Существует также дополнительная возможность увеличения интенсивностей полос в спектрах пропускания путем их регистрации по методике многократного пропускания. Для этого пластину полупроводника следует поместить между двумя металлическими зеркалами (более подробное изложение данной методики дано в п. 4.2) и ИК излучение направить под углом, равном $\varphi_{\text{Бр}}$, для кремния этот угол составляет около 74° . Напомним, что именно при данном угле отсутствуют потери на отражение излучения от передней границы воздух-полупроводник, а значит, максимально возможная часть излучения может быть многократно направлена сквозь пластину. Как показывает опыт, существует возможность в данном эксперименте получить спектры слоя на поверхности пластины полупроводника после

10–20-кратного, в зависимости от геометрии, прохождения излучения через пластину со слоем и в соответствующее число раз увеличить контрастность спектра.

Существенно, что значения $\Phi_{\text{бр}}$ для большинства полупроводников в ИК области спектра в широком диапазоне длин волн практически не изменяются или изменяются, но в пределах угловой апертуры используемого для регистрации спектров пучка излучения. Благодаря этому имеется возможность проводить регистрацию спектров в широком спектральном диапазоне без перестройки оптической схемы по углу падения излучения. Изменение $\Phi_{\text{бр}}$ вследствие изменения толщины анализируемого слоя для нанослоев также имеет пренебрежимо малое значение.

Экспериментальные спектры слоев SiO_2 на поверхности кремния, которые были получены с помощью данной методики для образцов, прошедших травление в HF (рис. 3.7), свидетельствуют о высокой чувствительности методики многократного пропускания. Например, из сравнения интенсивностей полос поглощения в спектрах со значениями толщин анализируемых слоев, найденных методом эллипсометрии, может быть сделан вывод, что с помощью серийного ИК спектрофотометра удастся зарегистрировать спектр слоя SiO_2 с толщиной на уровне 1 нм.

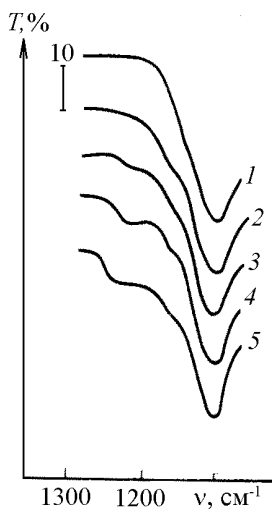


Рис. 3.7. ИК спектры многократного пропускания нанослоя SiO_2 на поверхности кремния.

1 — спектр пластин Si после травления в HF и экспонирования на воздухе в течение 15 мин; 2–5 — спектры пластин кремния после травления в HF и прогрева на воздухе в течение 0,5 ч при 220 (2), 240 (3), 300 (4), 500°C (5).

3.2. ИК спектры отражения-поглощения нанослоев на поверхности металлов. Первые попытки применения ИК спектроскопии для изучения сверхтонких слоев на поверхности металлов сделаны еще в конце 50-х годов прошлого века С. Френ-

сисом и А. Эллисоном и в начале 60-х годов Р. Ханнахом и А. Бабушкиным, которые предложили регистрировать спектры поглощения слоев в ИК излучении, отраженном от поверхности металла при наклонных углах падения. Уже тогда была подчеркнута важность выбора для получения высококонтрастных спектров угла падения ИК излучения на исследуемую поверхность и направления его поляризации. Однако широкое применение метода ИК спектроскопии для исследования поверхности металлов началось только после того, как Р. Гринлер рассмотрел явление отражения ИК излучения от металла с анализируемым слоем с точки зрения представлений физической оптики. В этой же работе он предложил называть регистрируемые по данной методике спектры спектрами отражения-поглощения (reflection-absorption). В настоящее время это название однозначно используется в англоязычной литературе. В отечественной литературе встречаются в основном два варианта перевода, а именно — спектры «отражения-поглощения» и «отражательно-абсорбционные». Мы в дальнейшем будем придерживаться термина, вынесенного в заголовок пункта, поскольку именно он применялся в ряде первых отечественных работах, посвященных изучению сверхтонких слоев на поверхности металлов.

Перейдем далее к рассмотрению физических основ метода. Напомним, что, как уже отмечалось в п. 1.5, явление отражения света от твердого тела можно описать уравнениями Френеля, полученными для s - и p -поляризованного излучения. При этом s -поляризованная компонента имеет вектор электрического поля, лежащий при всех углах падения в плоскости перпендикулярно плоскости падения или, другими словами, в плоскости образца. В случае p -поляризованного излучения вектор электрического поля излучения лежит в плоскости образца только при $\varphi = 0^\circ$, а для φ в диапазоне $0-90^\circ$ его направление по отношению к плоскости поверхности образца также изменяется от 0 до 90° (рис. 3.8).

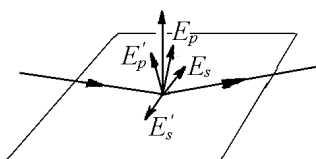


Рис. 3.8. s - и p -Компоненты падающего $E_{i,s}$, $E_{i,p}$ и отраженного $E_{r,s}$, $E_{r,p}$ лучей.

Согласно представлениям, развитым Р. Гринлером, с электрическим полем световой волны на поверхности металла будут взаимодействовать только химические связи, имеющие дипольные моменты, направленные перпендикулярно плоскости металла, поскольку дипольные моменты в плоскости металла будут гаситься вследствие электрон-фононного взаимодействия электронами проводимости металла. А это значит, что s -поляризованное излучение не будет поглощаться в нанослой на металле, а p -поляризованное будет поглощаться только при углах его падения, отличных от 0° , причем с увеличением угла падения интенсивность поглощения будет возрастать. Интенсивность полосы поглощения будет зависеть от величины вектора напряженности электрического поля световой волны в направлении перпендикулярно поверхности образца, т.е. величины проекции вектора E_p на перпендикуляр к поверхности, и от числа взаимодействующих со световой волной молекул, приходящихся на единицу поверхности образца. В связи с тем, что проекция вектора E_p на перпендикуляр к поверхности изменяется как $1/\cos\varphi$, то можно ожидать зависимости интенсивности полосы поглощения в спектре слоя на металле как $E_p/\cos\varphi$. Для алюминия и титана и нанослоя, имеющего $d = 0,3$ нм и $n_2 = 1,3$, $k_2 = 0,1$, при $\nu = 2100$ см^{-1} такие зависимости показаны на рис. 3.9.

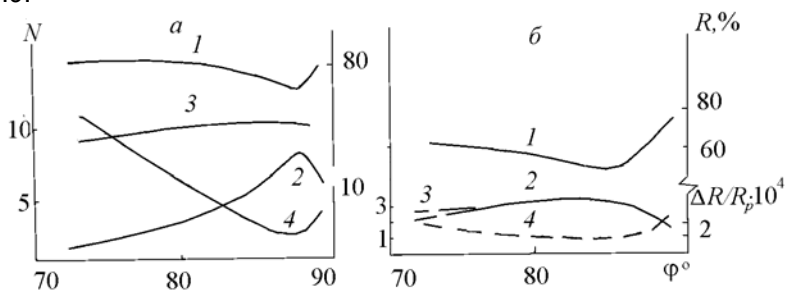


Рис. 3.9. Расчетная зависимость коэффициента отражения R_p (1), фактора поглощения $\Delta R/R_p$ (2), интенсивности полосы ΔR_p (3) и оптимального числа отражений N (4) от угла падения φ излучения для Al (а) ($n_3 = 6,5$; $k_3 = 32$) и Ti (б) ($n_3 = 5,5$; $k_3 = 10,5$). $n_1 = 1$; $d_2 = 0,3$ нм; $n_2 = 1,3$; $k_2 = 0,1$; $\nu = 2100$ см^{-1} .

Так, для Al и других высокоотражающих металлов эта зависимость для малых углов падения действительно близка к $1/\cos\varphi$, но при $\varphi = 87^\circ$ величины факторов поглощения максимальны и далее при $\varphi = 90^\circ$ становятся равными 0. Для слабоотражающих металлов, например для титана, абсолютные значения факторов имеют в несколько раз меньшее значение, чем для высокоотражающих металлов, и зависимость $\Delta R/R$ от угла оказывается не столь экстремальной. Аналогичная зависимость получена и для высокоотражающего металла и сильно поглощающего диэлектрического слоя, характеризуемого оптически постоянными, описывающими оксид в максимуме полосы поглощения (рис. 3.10).

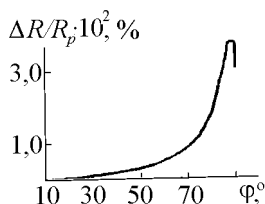


Рис. 3.10. Расчетная зависимость величины фактора поглощения $\Delta R/R_p$ слоем диэлектрика ($d_2 = 3$ нм, $\alpha = 0,5$) на поверхности Al ($n_3 = 15$, $k_3 = 60$) от угла падения φ .

Как можно заметить на рис.3.9 и 3.10, факторы поглощения для полос в спектрах отражения-поглощения нанослоев с толщиной на уровне десятых долей и единиц нанометра имеют значение примерно $\Delta R/R = 10^{-4} - 10^{-3}$, что находится на уровне шумов спектрофотометра. Поэтому для увеличения контрастности спектров используют методику многократного отражения излучения. Как правило, для этого пучок излучения направляют между исследуемыми плоскими металлическими зеркалами, расположенными параллельно в держателе. Если интенсивность многократно отразившегося излучения от металла без анализируемого слоя принять равной $(R_0)^N$, а с анализируемым слоем $(R)^N$, то интенсивность полосы поглощения будет равна

$$\Delta R = (R_0)^N - (R)^N. \quad (3.1)$$

Р. Гринлером было показано, что величина ΔR достигает максимального значения в случае регистрации спектров отражения-поглощения по методике многократного отражения с использованием однолучевой схемы для N , определяемых из соотношения:

$$(R^0)^N \approx 0,37. \quad (3.2)$$

Для Al, имеющего в ИК области $R_0 \approx 0,9-0,95$, данная величина N составляет 10–20. Дело в том, что при большем количестве отражений понижается общий фон отраженного излучения $(R_0)^N$ и соответственно уменьшается величина ΔR , т.е. интенсивность полосы поглощения. Именно из условия (3.2) вычислены оптимальные значения N , приведенные на рис. 3.9.

При регистрации спектров на дисперсионных спектрофотометрах по двухлучевой схеме с учетом возможности растяжки шкалы спектрофотометра и фотометрической компенсации потерь энергии ИК излучения в результате его частичного поглощения подложкой была предложена другая формула для определения величины N :

$$(R_0)^N \approx 0,1-0,2. \quad (3.3)$$

Ее отличие от формулы (3.2) состоит в том, что уровень фона при регистрации спектра принимается равным не 0,37, а 0,1–0,2. Как показывают эксперименты, именно для данных значений с учетом фотометрической растяжки шкалы ординат наблюдается максимальная контрастность спектра при сравнительно минимальном уровне шумов. Вместе с тем величина R_0 изменяется с углом падения и для каждого угла должно существовать свое оптимальное число отражений $N_{\text{опт}}$ (рис. 3.11), причем для больших углов падения оптимальное число отражений будет иметь меньшее значение.

В этой связи зависимость интенсивности полосы поглощения в спектрах, полученных по методике многократного отражения, должна иметь менее экстремальный характер, чем в спектрах, полученных по методике однократного отражения. Действительно, результаты расчета, приведенные на рис. 3.12, показывают, что в случае многократного отражения с увеличением угла падения, например, от 70 до 85° величина ΔR возрастает примерно на 10%.

Учитывая это, а также то, что при больших углах падения для достижения оптимального числа отражений, как это следует из формулы, необходимо использовать металлические зеркала со сравнительно большим размером (на уровне 10 см), в качестве оптимального угла падения при применении методики многократного отражения иногда выбирают угол равный 75°.

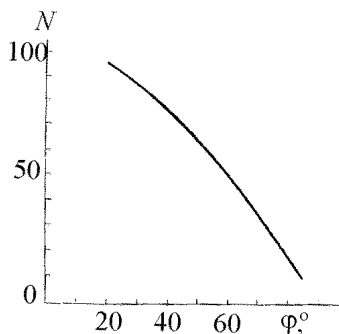


Рис. 3.11. Зависимость оптимального числа отражений N от угла падения излучения φ .

На рис. 3.11 и 3.12 расчеты выполнены для слоя и подложки, оптические постоянные которых приведены в подписи к рис. 3.10.

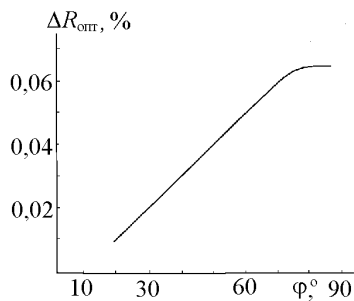


Рис. 3.12. Изменение интенсивности полосы поглощения в спектре отражения-поглощения, полученном по методике многократного отражения при оптимальном N , вычисленном по формуле (3.3) в зависимости от угла падения излучения φ .

3.3. ИК спектры отражения-поглощения нанослоев на поверхности полупроводников и диэлектриков. Угловая зависимость коэффициентов отражения s - и p -поляризованного излучения от поверхности полупроводников и диэлектриков, как уже отмечалось в п. 1.3, существенно отличается от аналогичной зависимости для металлов. Напомним, что для прозрачных сред, которыми в большей части ИК диапазона являются полупроводники и диэлектрики, характерно наличие угла падения $\varphi_{\text{Бр}} = \arctg(n_2/n_1)$, называемого углом Брюстера, при котором интенсивность отраженного p -поляризованного излучения равна 0. Значение этого угла, например, для кварца равно $55,6^\circ$, кремния — $73,7^\circ$, германия — 76° . Очевидно, что в районе углов $\varphi_{\text{Бр}}$ в спектрах отражения-поглощения нанослоев на поверхности полупроводников и диэлектриков должна существовать также и особая по сравнению с металлами зависимость от углов падения факторов поглощения и интенсивностей полос. В частности, как видно рис. 3.13, обращает на себя внимание экстремальная зависимость $\Delta R/R$ в области угла $\varphi_{\text{Бр}}$, причем для кварца (рис.

3.13а и б) при $\varphi < \varphi_{\text{Бр}}$ характерны отрицательные значения факторов, т.е. большие коэффициенты отражения подложки со слоем по сравнению с отражением без слоя.

Для кремния при малых углах падения наблюдаются отрицательные значения, при $\varphi = 25\text{--}75^\circ$ — положительные, а при $\varphi_{\text{Бр}} > 75^\circ$ — вновь отрицательные. В случае s -поляризованного излучения значения коэффициентов отражения R плавно увеличиваются с возрастанием угла падения, и зависимость от угла для $\Delta R/R$ и ΔR также имеет не экстремальный характер. С увеличением угла падения в этих спектрах для кремния наблюдается плавное уменьшение как $\Delta R/R$, так и ΔR . Для кварца аналогичная зависимость существует только для $\Delta R/R$, а на зависимости ΔR от угла наблюдается максимум при $\varphi = 70^\circ$.

Общим для всех подложек при регистрации спектров в p -поляризованном излучении вблизи $\varphi_{\text{Бр}}$ являются наибольшие значения факторов и наименьшие абсолютные коэффициенты отражения.

Последнее обстоятельство затрудняет регистрацию спектров в этом диапазоне углов из-за низкого соотношения сигнал/шум. Поэтому проводят измерения при $\varphi = \varphi_{\text{Бр}} - 3$, т.е. меньшем на 3° , чем $\varphi_{\text{Бр}}$. При этом угле уровень сигнала R_0 p -поляризованного излучения еще достаточно высок для регистрации с приемлемым соотношением сигнал/шум и в спектре в то же время наблюдаются сравнительно высокие значения факторов $\Delta R/R$. Однако особенностью получения спектра при этом угле является то, что используемый пучок излучения должен иметь с учетом экстремальной зависимости R от φ малую угловую апертуру, т.е. сходящуюся, которая достигается путем коллимирования.

При выборе условий сканирования спектров наряду с уровнем собственных шумов используемого спектрофотометра и величиной угловой апертурой его пучка излучения следует учитывать возможности выполнения фотометрической растяжки шкалы ординат, записи спектра в цифровом виде на компьютере и многократного сканирования.

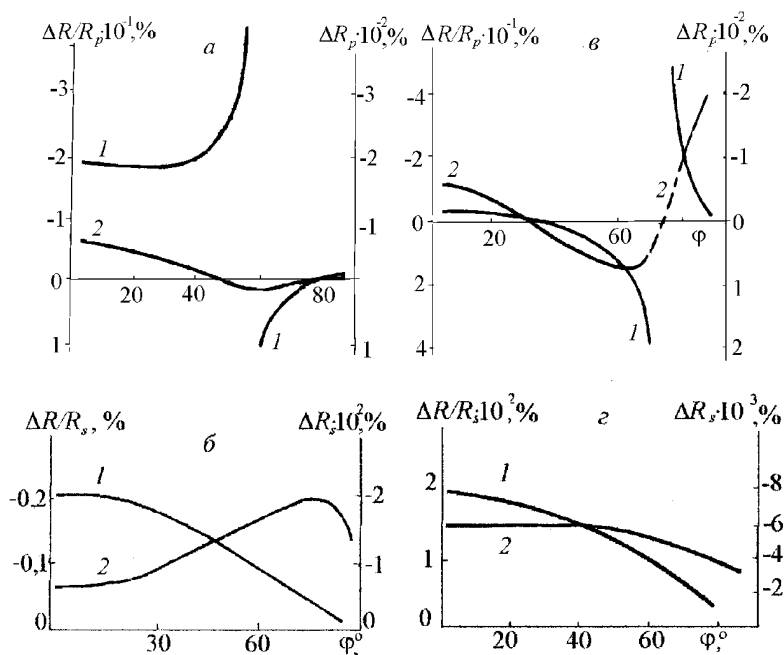


Рис. 3.13. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ (1) и интенсивности полосы поглощения $\Delta R_{p,s}$ (2) для s - и p -поляризованного излучения в зависимости от угла падения φ . а, б — $n_3 = 1,46$; в, г — $n_3 = 3,42$; $n_1 = 1$; $n_2 = 1,3$; $k_2 = 0,1$; $d = 1$ нм; $\lambda = 3$ мкм.

При определении из экспериментальных спектров интенсивностей полос, необходимо принимать во внимание и более сложную, чем линейная, зависимость интенсивности от толщины изучаемого слоя. Для ее изучения в выбранных условиях — для p -компоненты излучения, отражающейся от поверхности при углах, близких к $\varphi_{\text{Бр}}$, а для s -компоненты при углах, близких к нормальному, был выполнен данный анализ с использованием точного уравнения (1.34) на примере слоя оксида кремния различной толщины, находящегося на поверхности кремния. Например, расчетные результаты, приведенные на рис. 3.14, свидетельствуют, что данная зависимость для p -поляризованного излучения и угла падения $\varphi = 60^\circ$ является линейной только до толщины слоя примерно 20 нм.

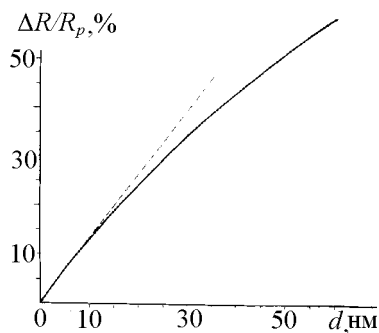


Рис. 3.14. Зависимость фактора поглощения $\Delta R/R$ от толщины слоя SiO_2 на Si ($\lambda = 8,2$ мкм, $\varphi = 60^\circ$, $n_3 = 3,42$, $k_3 = 0$).

Вычисления в более широком диапазоне толщин (на рис. 3.14 они не показаны) указывают на зависимость от толщины, близкую к экспоненциальной до толщин 100–250 нм, при которых наступает «оптическое насыщение» интенсивностей полос поглощения. При еще больших толщинах значения факторов начинают уменьшаться, по-видимому, из-за возрастания в сравнительно толстых слоях доли компоненты ИК излучения, отразившейся от передней границы среда–подложка. Так, например, для слоев SiO_2 толщиной большей, чем 3000 нм, значения функции $\Delta R/R$ уже определяются как отношение разности коэффициентов отражения чистой подложки SiO_2 и Si . Однако в области линейности значений факторов поглощения от толщины слоя, т.е., как уже было показано, до толщин примерно 20 нм, наблюдается высокая чувствительность данной методики регистрации спектров к изменению толщины анализируемого слоя. В частности, в приведенном на рис. 3.14 примере изменение толщины слоя на 1 нм вызывает изменение фактора поглощения на 1,3%. Если принять, что экспериментально надежно можно зафиксировать изменение фактора на 1%, то при указанных условиях регистрации спектров этой величине будет соответствовать изменение толщины слоя SiO_2 примерно на 0,8 нм.

Совершенно иная зависимость $\Delta R/R$ от толщины слоя имеет место при s -поляризованном излучении (на рис. 3.14 не показана). Хотя в этом случае линейная зависимость факторов также наблюдается до толщин примерно 20–30 нм, но максимальные значения факторов достигаются только для толщин 6000 нм и более, при этом имеют отрицательные значения. Абсолютное значение фактора в области линейности таково, что 1% изменения фактора достигается вследствие изменения толщины слоя примерно на 120 нм.

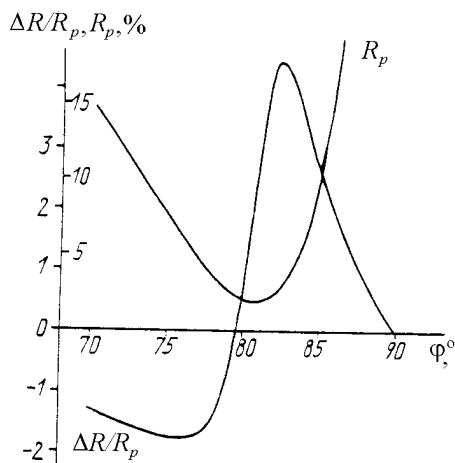
Как можно заметить из сравнения толщин слоев SiO_2 , задающих изменение факторов на 1% в спектрах отражения-поглощения, полученных в s - и p -поляризованном излучении, наиболее контрастные спектры могут быть в p -поляризованном излучении.

Метод спектроскопии отражения-поглощения открывает определенные возможности не только для изучения нанослоев на поверхности прозрачных подложек, о которых речь шла выше, но также и слабо поглощающих. К ним можно отнести, например, широкий круг легированных полупроводников или углеродных материалов. При этом существенно, что другими методами ИК спектроскопии, в частности методом НПВО, данные объекты исследованы быть не могут из-за значительных потерь энергии ИК излучения, которые наблюдаются при прохождении излучения через подобную поглощающую свет подложку.

Расчеты показывают, что основной отличительной чертой в случае исследования слабо поглощающих подложек является неравенство нулю интенсивности p -поляризованного излучения, отраженного от поверхности при угле, равном $\varphi_{\text{Бр}}$, и как следствие отсутствие на зависимости $\Delta R/R$ при данном угле точки разрыва (рис. 3.15).

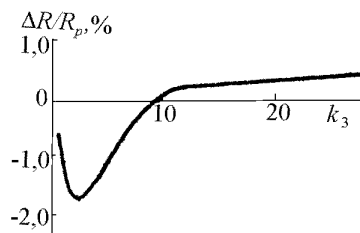
Рис. 3.15. Зависимость фактора поглощения $\Delta R/R$ и коэффициента отражения R от угла падения φ ИК излучения на поверхность стеклоуглерода ($n_3 = 6,08$, $k_3 = 1,77$) со слоем SiO_2 .

Абсолютные значения факторов поглощения в окрестностях $\varphi_{\text{Бр}}$ для слабо поглощающих подложек имеют ярко выраженный максимум, что позволяет рекомендовать выполнение регистрации спектров именно при этом угле.



При анализе условий регистрации спектров нанослоев на поверхности слабо поглощающих подложек следует также выяснить, как на интенсивности полос в спектрах влияет коэффициент поглощения подложки. Расчеты, выполненные для слоя SiO_2 на поверхности Ge, показывают, что для углов падения излучения вблизи $\varphi_{\text{Бр}}$ положение максимумов поглощения и отражения в спектрах практически не изменяется с увеличением коэффициента поглощения подложки. Однако абсолютные интенсивности полосы значительно изменяются. Наиболее наглядно это видно на примере слабо поглощающего слоя, описываемого оптическими постоянными в максимуме полосы поглощения $n_2 = 1,35$ и $k_2 = 0,1$ (рис. 3.16).

Рис. 3.16. Зависимость фактора поглощения p -поляризованного излучения для слоя с $n_2 = 1,35$ и $k_2 = 0,1$ и $d = 1$ нм от коэффициента поглощения подложки k_3 ($n_3 = 4,0$; $\varphi = 80^\circ$; $\nu = 2778 \text{ см}^{-1}$).



Так, при увеличении k_3 от 0 до 4 фактор поглощения возрастает в несколько раз, а затем при увеличении k_3 от 4 до 10 уменьшается. При дальнейшем повышении $k_3 > 10$ и до значений, характерных уже не для легированных полупроводников, а металлов, наблюдается вновь его возрастание, а формы полос в спектре становятся аналогичными для соответствующих полос в спектре данного слоя на поверхности металла.

Кроме исследования поверхности слабо поглощающих подложек метод ИК спектроскопии отражения-поглощения может эффективно применяться и для изучения нанослоев, нанесенных на поверхность поглощающего слоя на прозрачной подложке. Расчетные спектры для одного из вариантов таких слоев и подложек приведены на рис. 3.17, а экспериментальные, измеренные в p -поляризованном излучении при углах падения в диапазоне $60\text{--}85^\circ$, — на рис. 3.18.

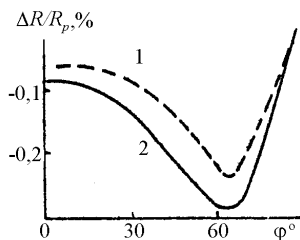


Рис. 3.17. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R$ (1) и интенсивности поглощения R (2) с максимумом при $\nu = 2900 \text{ см}^{-1}$ в спектре слоя стеариновой кислоты на поверхности пленки ИТО, нанесенной на стекло, в зависимости от угла падения ϕ p -поляризованного излучения.

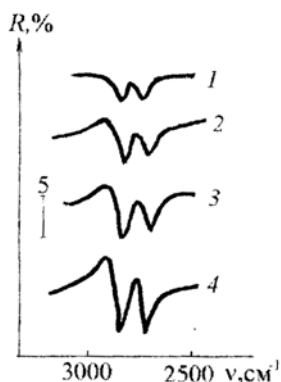


Рис. 3.18. Экспериментальный спектр слоя $d = 100 \text{ нм}$ стеариновой кислоты на поверхности пленки ИТО на стекле, измеренный в p -поляризованном излучении при углах падения ϕ излучения, равных 73 (1), 70 (2), 65 (3), 60° (4).

Сравнивая эти спектры, можно сделать вывод об их высокой контрастности и возможности исследования нанослоев на поверхности поглощающих слоев на поверхности прозрачных подложек

так же, как и нанослоев на поверхности металлов. Однако следует отметить, что для каждой из изучаемых систем поглощающий слой–подложка оптимальные условия регистрации спектров могут значительно различаться, и поэтому перед регистрацией спектров новых систем необходимо с помощью уравнений (1.32)–(1.34) выполнить расчетным путем анализ изменения интенсивностей полос и только затем в выбранных условиях проводить регистрацию спектров.

Если речь идет о получении спектров отражения–поглощения слоев с толщиной на уровне долей или единиц нанометра, то в этом случае для повышения контрастности экспериментальных спектров следует рассмотреть также и влияние на интенсивности полос показателя преломления окружающей подложки со слоем среды, или, как принято называть в оптике, — иммерсионной среды. При применении иммерсионных сред, как уже было отмечено в п. 3.1 на примере спектров про-

пускания нанослоев, можно ожидать многократного увеличения интенсивностей полос в спектрах. Однако исследование нанослоев на границе раздела подложка–иммерсионная среда, которой может являться как жидкость, так и твердое тело, представляет также и самостоятельный интерес.

В качестве примеров влияния иммерсионных сред на интенсивности полос в спектрах отражения–поглощения рассмотрим результаты, показанные на рис. 3.19 и 3.20. Так, можно заметить, что при регистрации спектров в p -поляризованном излучении для ряда систем иммерсионная среда–подложка наблюдается многократное (от 10 до 80 раз) увеличение факторов поглощения.

Многократное увеличение факторов при регистрации спектров в иммерсионных средах наблюдается и для s -поляризованного излучения. Однако, как показывают вычисления, абсолютные значения интенсивностей полос в этом случае меньше. Аналогичные зависимости были получены и для сильно поглощающего диэлектрического слоя, нанесенного на поверхность кремния.

В качестве возможного объяснения отмеченных эффектов при измерении спектров отражения–поглощения в иммерсионных средах может быть взята модель, использованная в п. 3.1 для объяснения аналогичного эффекта в спектрах пропускания нанослоев, также полученных с использованием иммерсионных сред. Согласно этой модели значения факторов могут возрастать за счет увеличения оптического пути в исследуемом

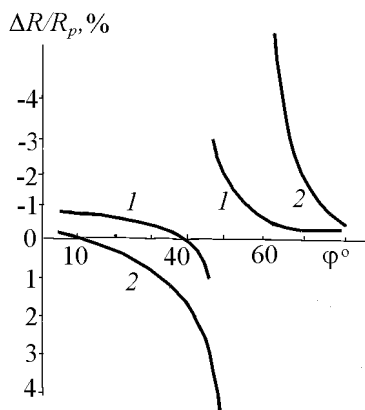


Рис. 3.19. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R_p$ в зависимости от угла падения φ p -поляризованного излучения ($n_2 = 1,3$; $k_2 = 0,1$; $d = 1$ нм; $\lambda = 3$ мкм).
1 — $n_1 = 1,35$, $n_3 = 1,46$; 2 — $n_1 = 2,37$, $n_3 = 3,42$.

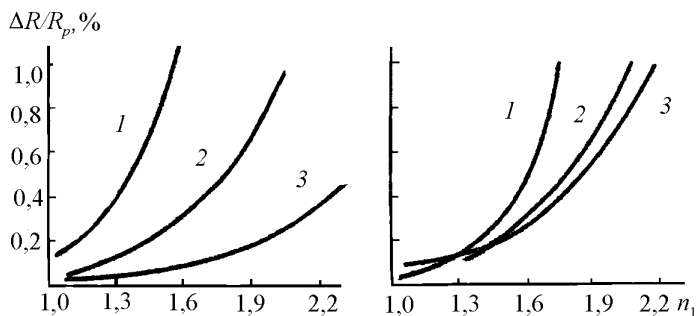


Рис. 3.20. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R$ в зависимости от показателя преломления иммерсионной среды n_1 для слоя с $n_2 = 1,3$, $k_2 = 0,1$ и $d_2 = 1$ нм. а — при постоянном $n_3 = 3,42$ и $\varphi = 60^\circ$ (1), 45 (2) и 30° (3); б — при постоянном $\varphi = 45^\circ$ и $n_3 = 2,38$ (1), $3,42$ (2), $4,0$ (3).

слое при регистрации его спектра с применением иммерсионных сред.

Следует учитывать также и то, что на границе раздела иммерсионная среда–слой–подложка наблюдается изменение соотношения интенсивностей различных компонент излучения, например прошедших через слой и отразившихся от границ раздела среда–слой–подложка и т.д., по сравнению с соотношением интенсивностей на границе раздела воздух–слой–подложка. При этом условия эксперимента, к которым относят угол падения излучения и его поляризацию, могут быть в случае иммерсионных сред такими, что относительная интенсивность компоненты, прошедшей сквозь слой, отразившейся на границе слой–подложка и вновь прошедшей через слой, т.е. той, которая несет в себе информацию об исследуемом слое, в случае применения иммерсионных сред будет больше, за счет чего будут увеличиваться значения факторов поглощения.

Обобщая результаты по оптимизации условий регистрации спектров отражения-поглощения нанослоев на поверхности прозрачных и слабо поглощающих подложек, можно сделать вывод, что для каждой из изучаемых систем слой–подложка следует выбирать (и лучше расчетным путем) оптимальные углы

падения, направление поляризации излучения, а возможно, и оптические свойства специальной иммерсионной среды. Из наблюдаемых общих закономерностей следует отметить максимальные значения факторов поглощения при получении спектров в *p*-поляризованном излучении и с использованием иммерсионных сред с наибольшим показателем преломления.

3.4. ИК спектры отражения-поглощения нанослоев на границе раздела двух сред. Изучение соединений, возникающих на границе раздела различных сред, представляет собой одну из наиболее сложных задач при физико-химическом исследовании твердых тел, поскольку анализируемое вещество, как правило, является слоем с толщиной всего лишь в несколько нанометров и, кроме того, «маскируется» объемом граничащих сред. Однако, если одна из сред является прозрачной в ИК диапазоне на частотах поглощения вещества нанослоя, то в принципе существует возможность применения для исследования метода ИК спектроскопии отражения-поглощения.

Рассмотрим последовательно условия регистрации данных спектров для различных вариантов границ раздела исследуемых сред. К числу таких границ раздела следует отнести в первую очередь границу раздела твердое тело–жидкость, а если точнее, то диэлектрик–жидкость, полупроводник–жидкость, металл–жидкость. Соединения, возникающие на данных границах раздела, играют чрезвычайно важную роль в электрохимии, химии поверхностно-активных веществ и т.д. Другую условную группу границ раздела составляют границы раздела твердое тело–твердое тело и среди них диэлектрик–диэлектрик, диэлектрик–полупроводник, диэлектрик–металл, полупроводник–полупроводник, полупроводник–металл, металл–металл. Очевидно, что для каждого из этих вариантов, пожалуй, за исключением границы раздела металл–металл, можно выделить в ИК диапазоне область прозрачности одной из исследуемых сред и выполнить методами ИК спектроскопии отражения-поглощения или НПВО изучение нанослоев в зоне контакта.

Актуальность подобных работ определяется той чрезвычайно большой ролью, которую играют данные соединения в микроэлектронике, химии композитных соединений и т.д.

В первую очередь при выборе метода исследования границ раздела диэлектрик (полупроводник)–жидкость, диэлектрик

(полупроводник)–полупроводник и диэлектрик–диэлектрик заметим, что кроме области прозрачности изучаемых сред определяющее значение имеет и их показатель преломления. Так, если наиболее прозрачной является среда с наибольшим показателем преломления, то в качестве метода следует в соответствии с рекомендациями п. 3.5 использовать метод НПВО, а в противном случае, как показано на примере п. 3.3, — метод спектроскопии отражения-поглощения.

Что касается исследования границ раздела двух сред, одной из которых является металл, то, очевидно, что практически единственным методом служит метод спектроскопии отражения-поглощения. Значения факторов поглощения излучения в слое на такой границе раздела показаны на рис. 3.21 и 3.22.

Из их анализа можно сделать вывод о многократном увеличении интенсивностей полос с возрастанием угла падения излучения и показателя преломления иммерсионной среды. Так, для сильно отражающего металла, которым является алюминий, для $\varphi = 60^\circ$ увеличение показателя преломления от 1,0 до 4,0 приводит к возрастанию фактора примерно в 30 раз, а увеличение от 20 до 80° при $n_3 = 3,42$ — примерно в 20 раз. Как показывают вычисления, многократное увеличение факторов поглощения наблюдается также и при регистрации спектров слабо поглощающих слоев. При этом можно отметить незначительное увеличение значений факторов с понижением коэффициента отражения металла.

Для экспериментального исследования наблюдаемых эффектов «усиления» факторов поглощения используют специальную методику. Для этого подложку металла размером 15×8 мм, на поверхности которого находился исследуемый слой, приводят в контакт со специальной призмой, прозрачной в исследуемой области и аналогичной призме НПВО (см. п. 4.4), например со стандартным элементом НПВО, изготовленным из материала с условным названием KRS-5, а в качестве прослойки между ними используют легкоплавкое халькогенидное стекло ИКС-35, имеющее показатель преломления, близкий к показателю KRS-5.

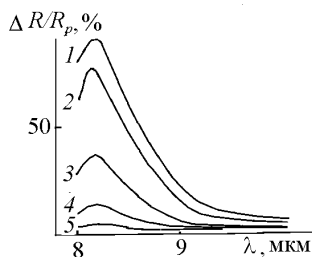


Рис. 3.21. Расчетный спектр отражения-поглощения слоя оксида кремния на поверхности алюминия ($\varphi = 80^\circ$, $d_2 = 1$ нм, $n_3 = 15$, $k_3 = 60$). $n_1 = 4,0$ (1), $3,42$ (2), $2,38$ (3), $1,6$ (4), $1,0$ (5).

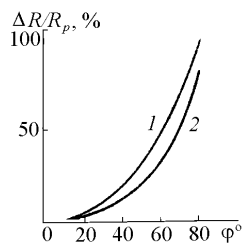


Рис. 3.22. Расчетная зависимость фактора поглощения слоя SiO_2 на поверхности Al от угла падения p -поляризованного излучения, полученная при различных значениях показателя преломления иммерсионной среды ($n_2 = 1,34$, $k_2 = 0,44$, $n_3 = 15$, $k_3 = 60$, $d = 1$ нм, $\lambda = 8,2$ мкм). 1 — $n_1 = 4,0$; 2 — $n_1 = 3,42$.

Далее образец и призму нагревают до температуры размягчения стекла, соответствующей $80\text{--}100^\circ\text{C}$, благодаря чему стекло смачивает как подложку, так и призму и после охлаждения до комнатной температуры обеспечивает между ними оптический контакт. Данная методика дает возможность проводить регистрацию спектров при различных углах падения и в иммерсионной среде без применения специальных кювет и при наименьшем оптическом пути излучения в иммерсионной среде. С ее помощью были зарегистрированы спектры слоя оксида алюминия на поверхности алюминия, полученного термическим окислением на воздухе при температуре 550°C в течение $0,5$ ч. (рис. 3.23).

Сравнение экспериментальных спектров в области наиболее интенсивной полосы поглощения при 960 см^{-1} , относящейся к поглощению на частоте продольного колебания оксида алюминия, показало соответствие положения максимумов в спектрах слоя, зарегистрированного на воздухе и в иммерсионной среде, и примерно 5-кратное увеличение интенсивности данной полосы в случае регистрации спектров в иммерсионной среде.

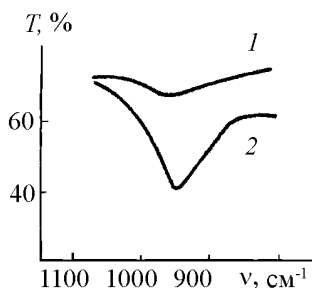
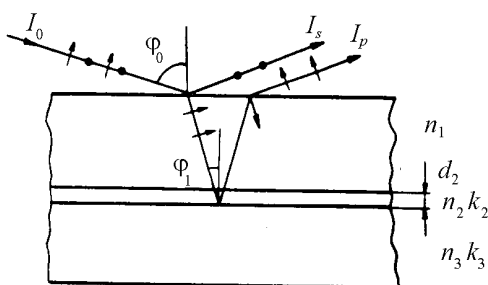


Рис. 3.23. ИК спектры отражения-поглощения слоя оксида алюминия на поверхности алюминия, полученные при $\varphi = 60^\circ$ при контакте образца с воздухом (1) и с иммерсионной средой (2), в качестве которой использованы слой ИКС-35 и призма KRS-5.

Более сложной является проблема экспериментального получения спектра слоя, находящегося на границе раздела пластина полупроводника или диэлектрика и металл. Именно такой вариант наиболее часто встречается на практике, например в микроэлектронике при анализе нанослоев, находящихся внутри структуры металл–диэлектрик–полупроводник, в том числе в интегральной микросхеме, содержащей данную структуру. Для ее решения используют методику, основанную, как следует из рис. 3.24, на получении спектра в пучке ИК излучения, направленном на прозрачную пластину под $\varphi_{\text{Бр}} = \arctg n_1$ (n_1 — показатель преломления пластины полупроводника). Как известно, при этом угле интенсивность излучения, отраженного от передней границы пластины равна 0, и весь поток излучения будет направляться вовнутрь пластины, отражаться от границы раздела слой–подложка и вновь выходить из пластины и далее анализироваться спектрофотометром. Очевидно, что искажения интенсивностей полос в этом случае будут минимальными.

Рис. 3.24. Схема распространения ИК излучения в структуре металл–нанослой–полупроводник в условиях регистрации спектров отражения-поглощения при $\varphi = \varphi_{\text{Бр}}$ (n_1 — показатель преломления полупроводника, n_2 , k_2 — оптич. пост. нанослоя, n_3 , k_3 — металла).



При использовании данной схемы для исследования нанослоев на границе раздела пластина кремния–напыленный на нее слой алюминия в качестве угла был выбран $\varphi = 73^\circ$, что в соответствии с соотношением (1.1) задавало угол падения излучения внутри пластины на исследуемый слой равный примерно 16° . Для увеличения контрастности получаемых при данном угле спектров может быть использовано аналогично методике, изложенной в п. 4.3, и многократное отражение излучения, например между двумя одинаковыми пластинами кремния, расположенными в держателе параллельно друг другу.

Однако существует и другой способ увеличения контрастности спектра — направлять на пластину полупроводника пучок излучения не из воздуха, а из иммерсионной среды. Согласно соотношению (1.1) для такой структуры, оптическая схема которой изображена на рис. 3.24, угол преломления излучения внутри пластины полупроводника будет больше, чем отмеченный выше угол 16° . В частности, при использовании в качестве иммерсионной среды призмы KRS-5 и легкоплавкого халькогенидного стекла ИКС-35, имеющих, как уже отмечалось, показатель преломления $n_1 = 2,37$, в качестве угла падения излучения на границу раздела иммерсионная среда–пластина кремния следует выбрать $\varphi \approx 55^\circ$, и это значение определит угол падения излучения на границе раздела нанослой–металл, равный приблизительно 30° . Как показывают вычисления, данное увеличение угла приводит к возрастанию значений факторов поглощения примерно в 5 раз.

Существует также методика регистрации спектров отражения–поглощения нанослоев на границе раздела полупроводник (диэлектрик)–металл, согласно которой исследуемый слой наносят на грань так называемой призмы НПВО или МНПВО, изготовленной из материала с высоким показателем преломления, выполняющую роль иммерсионной среды, и далее на исследуемый слой напыляют слой металла. В качестве объектов исследования могут быть выбраны, например, монокристаллический германий (призма МНПВО), нанослой 4-нитробензойной кислоты и слой серебра или монокристаллический германий–слой стеарата бария и также слой серебра. Очевидно, что если толщина слоя серебра превышает толщину его скин-слоя, т.е. глубину проникновения ИК излучения в металл, то данную методику при всех углах падения излучения следует рассматри-

вать как методику спектроскопии отражения-поглощения, но если толщина слоя много меньше размера скин-слоя, то эта методика может быть представлена как методика спектроскопии МНПВО. Так, в экспериментальных спектрах слоя 4-нитробензойной кислоты установлено почти 20-кратное увеличение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний С-Н групп, а в спектрах слоя стеарата бария 3–5-кратное. Причем данный эффект наблюдался в s- и p-поляризованном излучении и при угле его падения равном 45° .

Таким образом, на основе приведенного материала, во-первых, можно сделать вывод об эффективности применения спектроскопии отражения-поглощения для исследования нанослоев на границах раздела различных сред и, во-вторых, для каждого объекта существуют свои оптимальные условия регистрации спектров, к которым относят угол падения и направление поляризации излучения, оптические свойства иммерсионной среды, число отражений излучения от границы исследуемый слой–подложка. Как показывает опыт, в наиболее благоприятных для исследования условиях при использовании в качестве одной из сред полупроводника с высоким значением показателя преломления, а другой среды–металла и применении многократного отражения излучения в этой структуре может быть достигнуто увеличение интенсивностей полос в спектрах по сравнению со спектрами пропускания данного нанослоя вплоть до 10^3 раз.

3.5. ИК спектры однократного и многократного НПВО нанослоев на поверхности полупроводников и диэлектриков. Ранее суть явления ПВО света на границе раздела двух сред была изложена на примере спектров НПВО, полученных в УФ и видимой областях спектра. Для ИК области интенсивности полос также будут определяться в соответствии с соотношениями (1.26) оптическими постоянными граничащих сред, исследуемого слоя, углом падения и направлением поляризации излучения. Рассмотрим подобную взаимосвязь более подробно. В первую очередь определим изменения энергетических коэффициентов отражения в зависимости от угла падения ИК излучения. В качестве примера рассмотрим границы раздела с воздухом как слабо преломляющего вещества (кварца), так и сильно преломляющего (кремния) (рис. 3.25).

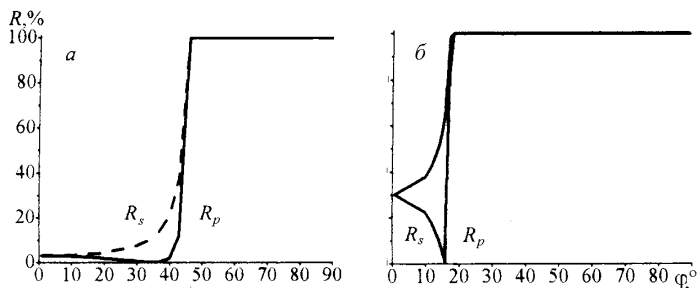


Рис. 3.25. Изменение коэффициента отражения R ИК p - и s -поляризованного излучения на границе раздела кварц–воздух (а) и кремний–воздух (б) в зависимости от его угла падения φ ($\lambda = 3$ мкм). а — $n_2 = 1,46$; б — $n_2 = 3,42$.

Из результатов, приведенных на рис. 3.25, следует, что при $\varphi > 17^\circ$ для Si и $\varphi > 45^\circ$ для SiO₂ наблюдается практически 100%-ное отражение ИК излучения. Если на границе раздела будет присутствовать поглощающий нанослой, то, как уже отмечалось, часть энергии светового пучка будет поглощаться. Причем факторы поглощения излучения в слое, или, другими словами, интенсивности полос, будут, как следует из рис. 3.26, также зависеть от угла падения излучения, причем максимальные значения факторов достигаются при углах падения, близких критическому углу, и для элемента НПВО с минимальным значением показателя преломления. Действительно, именно для этих условий в плоскости анализируемого слоя интенсивность электрического поля световой волны будет максимальна.

Более сложные зависимости наблюдаются, если на поверхности элемента НПВО находится двухзонный слой. В самом общем случае оптические свойства такой структуры могут быть описаны следующими оптическими постоянными: n_1 — элемента НПВО, n_2, k_2 — близлежащего к элементу слоя и n_3, k_3 — внешнего слоя, n_4, k_4 — окружающей среды, а толщины слоев на границе раздела элемент НПВО–окружающая среда обозначены соответственно как d_1 и d_2 .

Последовательно рассмотрим несколько примеров исследования методом НПВО данных двухзонных слоев. В первую очередь предположим, что близлежащий к элементу слой явля-

ется металлом. Очевидно, что для данной структуры, подробно исследованной в работе Е. Кречмера, интенсивность компоненты ИК излучения, выходящей во внешнюю среду, будет уменьшаться с увеличением толщины слоя металла из-за сильного поглощения излучения в слое металла.

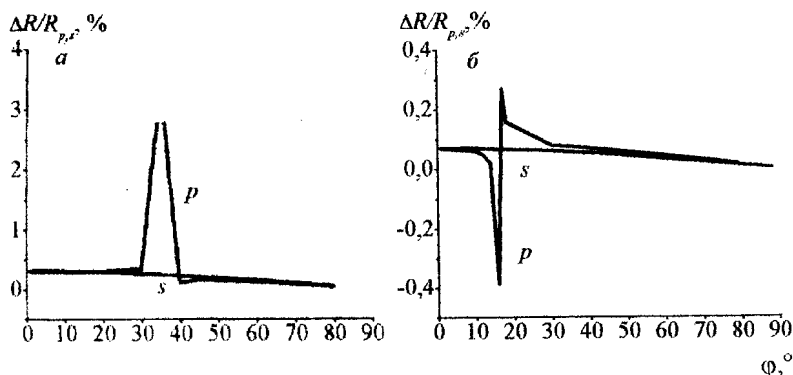
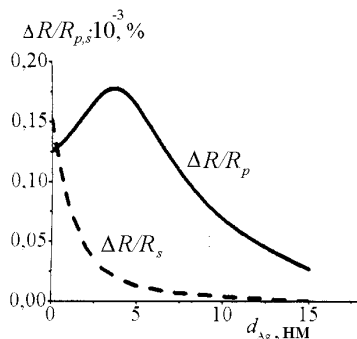


Рис. 3.26. Изменение факторов поглощения $\Delta R/R_{p,s}$ излучения в слое с оптическими постоянными $n_2 = 1,3$ и $k_2 = 0,1$ и толщиной 1 нм в зависимости от угла падения ИК излучения на границу раздела кварц воздух (а) и кремний-воздух (б).

Как установлено, в ИК области для высокоотражающих металлов наносимый слой металла будет полупрозрачным только для толщин на уровне 20–50 нм. Для одного из таких вариантов двухзонных слоев на поверхности кремния, а именно, слоя серебра и слоя органического вещества изменение интенсивности полосы поглощения излучения во внешнем слое органического вещества в зависимости от толщины слоя металла показано на рис. 3.27.

Рис. 3.27. Изменение интенсивности полосы поглощения ИК излучения в слое органического вещества толщиной 1 нм и оптическими постоянными $n_3 = 1,3$, $k_3 = 0,1$ в зависимости от толщины слоя серебра, характеризуемого $n_2 = 1,3$, $k_2 = 18,2$ ($n_1 = 1,42$, $\lambda = 3,0$ мкм, $\varphi = 60^\circ$, $n_4 = 1,0$, $k_4 = 0$).

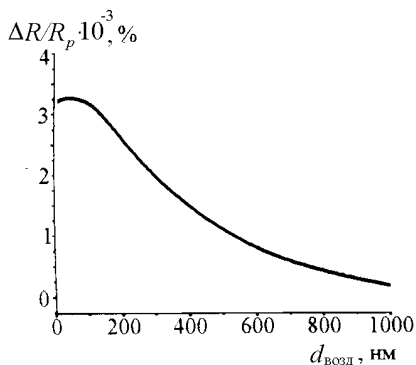


На этом рисунке можно заметить общую тенденцию снижения факторов поглощения с возрастанием толщины слоя серебра, однако для p -компоненты существует область толщин в 3–7 нм, в которой происходит практически 30% возрастания факторов. Подобный эффект был замечен также рядом авторов при исследовании островковых пленок металлов, нанесенных на элемент НПВО. Для его объяснения было сделано предположение об увеличении в изучаемых структурах по сравнению с «классическим» НПВО локальных электрических полей.

Следует отметить, что схема Кречмера находит применение на практике для исследования нанослоев на поверхности металлов, особенно на границе раздела металл–раствор и в том числе для металлов, выступающих в роли электрода, в области полос поглощения раствором, поскольку альтернативный вариант регистрации спектров — метод отражения-поглощения в этом случае имеет ограничения, связанные с поглощением пучка излучения при прохождении им объема раствора.

Другой вариант регистрации спектров НПВО — рассмотренный А. Отто, когда исследуемый слой находится от поверхности элемента НПВО с некоторым зазором, соизмеримым с длиной волны ИК излучения. Для этого случая интенсивность полосы поглощения слоя также уменьшается с возрастанием величины зазора (рис. 3.28).

Рис. 3.28. Изменение интенсивности полосы поглощения ИК излучения в слое органического вещества толщиной 1 нм с оптическими постоянными $n_3 = 1,3$, $k_3 = 0,1$ в зависимости от величины зазора d_1 ($\lambda = 3,0$ мкм, $\varphi = 60^\circ$, $d_2 = 1$ нм, $n_1 = 1,42$, $n_2 = 1,0$, $k_2 = 0$, $n_4 = 1,3$, $k_4 = 18,2$).



Исключение составляет, однако, такой вариант соотношения оптических постоянных и толщин слоев в двухзонной структуре, когда в слое, близлежащем к элементу НПВО, наблюдаются интерференция отраженных и прошедших лучей и многократное их прохождение через слой, благодаря чему создаются для узкого диапазона длин волн условия многократного взаимодействия излучения с исследуемым слоем.

Существует и другой, наиболее часто применяемый на практике способ увеличения интенсивностей полос в спектрах внутреннего отражения — регистрация их по методике многократного отражения. Так, если при однократном отражении полоса поглощения нанослой имеет интенсивность A , то это на частотах максимума данной полосы приводит к уменьшению интенсивности отраженного на границе раздела излучения и коэффициент отражения R будет не 100%, или 1, а $1 - A$. При многократном отражении для малых A $R^N = (1 - A)^N$ и далее $1 - NA$. Иначе говоря, в спектрах многократного отражения нанослоев интенсивность суммарной полосы вследствие малых значений интенсивностей полос, приходящихся на одно отражение, будет линейно возрастать с увеличением числа отражений N . Более подробно особенности методики регистрации спектров многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) рассмотрены в п. 4.4.

3.6. ИК спектры диффузного отражения дисперсных веществ. При отражении от дисперсного вещества пучок ИК излучения разделяется на несколько компонент, среди которых следует выделить компоненты, «зеркально» отраженные от поверхности, поглощенные внутри вещества и диффузно рассе-

янную в окружающем пространстве вследствие многократного прохождения излучения через вещество. Очевидно, что наибольшую информацию об исследуемом веществе несет компонента, которая многократно прошла через исследуемые частицы, а именно диффузно рассеянная.

Особенно это относится к спектральной области, в которой наблюдаются интенсивные полосы поглощения самого осота дисперсного вещества. Дело в том, что при регистрации спектра диффузного отражения в этой области путем определения спектральной зависимости интенсивности компонент, зеркально и диффузно отраженных от поверхности, наибольший вклад в интенсивность будет вносить компонента, отраженная зеркально, которая имеет по аналогии со спектрами отражения максимальные значения для длин волн, соответствующих максимальным коэффициентам поглощения вещества. И за счет этого суммарный спектр данных компонент существенно искажается, в нем отсутствуют характеристические полосы поглощения, и интерпретация его становится невозможной. В спектральной области прозрачности исследуемого вещества, для силикагеля это $4000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, интенсивность зеркально отраженной компоненты невелика и суммарный спектр становится, как следует из рис. 3.29, подобным спектру пропускания силикагеля. В данной спектральной области можно наблюдать полосы поглощения воды, молекулярно адсорбированной на поверхности. Именно здесь может быть выполнена регистрация спектров нанослоев адсорбированных молекул и функциональных групп дисперсного твердого тела и т.д.

Существует несколько способов получения спектров диффузного отражения в спектральной области наиболее интенсивных полос поглощения исследуемого вещества. Одним из них является способ регистрации спектров только для компоненты $I_{\text{диф}}$. Для его осуществления зеркально отраженную компоненту выводят из анализируемого пучка излучения с помощью специального блокатора-диафрагмы. Согласно другой методике навеску анализируемого вещества разбавляют в несколько десятков раз прозрачным в широкой спектральной области инертным веществом, имеющим низкий показатель преломления. Как правило, в качестве последнего вещества выступает порошкообразный КВг.

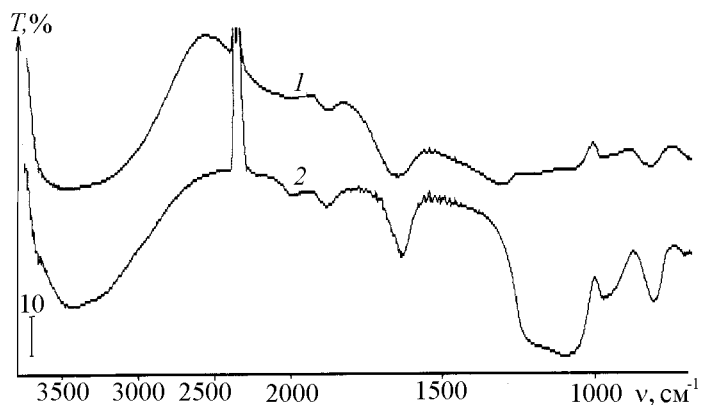


Рис. 3.29. ИК спектры диффузного отражения силикагеля КСКГ.
1 — исходный образец; 2 — образец силикагеля в смеси с KBr.

Очевидно, что интенсивность зеркально отраженной компоненты для исследуемой смеси при этом будет близка интенсивности зеркально отраженной компоненты от прозрачного вещества, а регистрируемый спектр будет спектром многократного пропускания излучения через исследуемое вещество и KBr и будет близок даже в области наиболее интенсивных полос поглощения спектру пропускания данного вещества.

3.7. ИК спектры пропускания и диффузного пропускания дисперсных веществ. Наиболее простой методикой получения ИК спектров пропускания дисперсных твердых веществ является методика, основанная на нанесении исследуемого вещества седиментацией из легколетучей жидкости, например ацетона или этилового спирта, на поверхность прозрачной в ИК области пластины и регистрации на спектрофотометре интенсивности компоненты излучения, прошедшей сквозь данное вещество и пластину. В ряде случаев для устранения нежелательных эффектов взаимодействия изучаемого вещества с жидкостью его навеску просто насыпают на горизонтально расположенную прозрачную пластину, равномерно распределяют по поверхности и далее, для того, чтобы вещество не осыпалось с поверхности при помещении пластины в держатель спек-

трофотометра, расположенный вертикально, прижимают другой прозрачной пластиной.

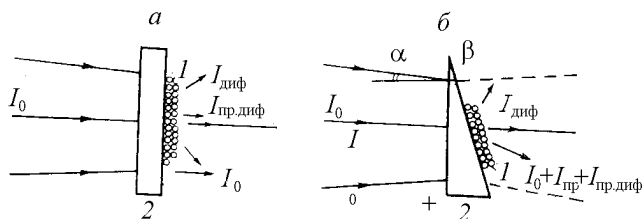


Рис. 3.30. Модель прохождения ИК излучения через слой дисперсного вещества, нанесенный на плоскопараллельную (а) и клинообразную (б) пластины. α — угловая апертура пучка излучения, β — угол скоса клинообразной пластины. 1 — слой исследуемого вещества, 2 — прозрачная в ИК области пластина.

При прохождении ИК излучения сквозь приготовленный таким способом образец наблюдается его рассеяние, поскольку размер частиц дисперсного вещества, как правило, является близким к длине волны используемого излучения. В прошедшем пучке можно выделить, как это показано на рис. 3.30, несколько компонент и среди них I_0 — прошедшую мимо частиц исследуемого вещества, $I_{\text{пр}}$ — прошедшую через образец по направлению основного пучка излучения, $I_{\text{пр.диф}}$ — прошедшую через образец, диффузно рассеянную ими и попавшую в апертуру спектрофотометра, $I_{\text{диф}}$ — прошедшую через образец, диффузно рассеянную им и не попавшую в апертуру спектрофотометра и поэтому не регистрируемую им. Нетрудно заметить, что спектр, регистрируемый по методике пропускания, является спектром компонент I_0 , $I_{\text{пр}}$ и $I_{\text{пр.диф}}$, среди которых I_0 и $I_{\text{пр.диф}}$ вносят нежелательные искажения. Для их устранения исследуемое дисперсное вещество прессуют в специальные таблетки и помещают их по аналогии с прозрачной пластиной в пучок образца спектрофотометра. Однако навеска вещества, которая необходима для приготовления механически прочных таблеток, оказывается в большинстве случаев сравнительно велика, и уровень сигнала в среднем и дальнем ИК диапазонах, в которых, как известно, находятся интенсивные полосы поглощения остова ве-

щества, близок к нулю. В то же время в области слабых полос поглощения, к которым относятся полосы, соответствующие обертонам полос поглощения остова и функциональным группам дисперсного вещества, спрессованная таблетка в большинстве случаев является прозрачной, и именно в этой коротковолновой ИК области таким способом может быть получен спектр пропускания. Следует отметить, что данная методика регистрации ИК спектров пропускания дисперсных веществ наиболее эффективно применяется последние 40–50 лет для исследования нанослоев на поверхности дисперсных катализаторов, сорбентов и др.

Для получения спектров пропускания спрессованных образцов в области наиболее интенсивных полос поглощения используют специальную методику разбавления изучаемого вещества прозрачным в ИК области и химически инертным дисперсным веществом, имеющим показатель преломления, близкий к показателю преломления исследуемого дисперсного твердого вещества. В качестве такого вещества — иммерсионной среды при рассмотрении дисперсных веществ с показателем преломления в области прозрачности в диапазоне 1,5–2,0, к которым относят большинство оксидов, наиболее часто используют предварительно прогретый для удаления воды при температуре 350–400°C порошок KBr, имеющий в широком ИК диапазоне показатель преломления равный приблизительно 1,53. Близкие значения показателей преломления исследуемого вещества и KBr приводят к тому, что пучок ИК излучения, проходя через спрессованную из дисперсных исследуемого вещества и KBr таблетку, практически не отражается на границах раздела KBr — исследуемая частица и регистрируемый спектр является спектром компоненты $I_{\text{пр}}$ и I_0 . Для веществ с большим показателем преломления, например в диапазоне 2,0–4,0, которым характеризуются большинство полупроводников, необходимо выбирать другие инертные среды также с большим показателем преломления. В качестве последних на практике используют AgCl с $n = 2,2$ или халькогенидное стекло ИКС-35 с $n = 2,37$. Как видно, для оптически плотных дисперсных веществ, имеющих показатель преломления более 3,0, сложно подобрать прозрачную, инертную и легко прессующуюся среду с близким показателем преломления. Поэтому проблема получения ИК спектров таких веществ остается практически открытой. Очевидны и дру-

гие проблемы при использовании данной методики на практике — это наблюдаемое в ряде случаев взаимодействие на границе раздела вещество – иммерсионная среда и невозможность исследования *in situ* границы раздела исследуемое вещество–жидкость или газ.

Существует и другой подход к исследованию дисперсных веществ, предложенный в работе [1] согласно которому спектр дисперсного вещества получают, регистрируя не компоненту $I_{\text{пр}}$ и $I_{\text{пр.диф}}$, а компоненту $I_{\text{диф}}$. Для этого анализируемый образец, приготовленный так же, как для регистрации спектров пропускания по методике седиментации, освещают (см. п. 4.5) пучком ИК излучения под углом, равным 2α , где α — угловая апертура спектрофотометра.

При таких углах компоненты излучения, I_0 , $I_{\text{пр}}$ и $I_{\text{пр.диф}}$ не будут попадать в апертуру спектрофотометра, а будут срезаться на его входной щели. Регистрируемый по такой схеме спектр будет являться спектром компоненты $I_{\text{диф}}$, которая возникает за счет того, что исходный пучок излучения при прохождении сквозь исследуемое вещество многократно рассеивается его частицами и проходит в нем наибольший по сравнению с другими компонентами путь, а значит, имеет наибольшую контрастность полос. Однако интенсивность ее значительно меньше, чем $I_0 + I_{\text{пр}} + I_{\text{пр.диф}}$, и поэтому регистрация спектра этой компоненты может быть выполнена только на светосильных спектрофотометрах, в основном на ИК-Фурье-спектрофотометрах, хотя можно утверждать, что интенсивность данной компоненты будет зависеть от размера и показателя преломления исследуемых частиц и, возможно, для частиц с высоким показателем преломления и размером порядка или большим длины волны излучения она будет сравнительно высока.

В определенной мере предложенную методику можно сравнить с методикой регистрации спектров диффузного отражения, изложенной в п. 3.6. Отличие, по-видимому, состоит в том, что в данном случае в регистрируемом спектрофотометром пучке отсутствует зеркально отраженная компонента, которая в значительной мере вносит искажения в спектр, особенно на частотах наиболее интенсивных полос поглощения. Кроме того, эта методика существенно проще в аппаратном отношении, так как нет необходимости использовать при регистрации специальные довольно сложные приставки диффузного отражения. В частно-

сти, последнее утверждение относится к методике основанной, как следует из рис. 3.30б, на применении при регистрации спектра не плоскопараллельной пластины, на которую наносится исследуемое вещество, а клинообразной с углом β , определяемым из соотношения

$$\beta \geq \arctg \frac{\sin 2\alpha}{n - \cos 2\alpha} \quad (3.4)$$

где n — показатель преломления пластины. При таком угле, как следует из простых геометрических соображений, пучок с угловой апертурой α также не будет попадать в угловую апертуру спектрофотометра, а диффузно рассеянная компонента всегда будет иметь в ней часть своего пучка. В определенном смысле оптический клин выполняет роль оптического фильтра, отделяющего неинформативные компоненты I_0 и $I_{\text{пр.диф}}$ от информативной $I_{\text{диф}}$.

При практическом применении рассматриваемой методики встает вопрос о том, какое из значений углов следует выбрать для получения более контрастного спектра. Прежде всего, отметим, что регистрация спектров проводится в реальном пучке излучения, имеющем конечную ширину и угловую апертуру. Конечный размер a имеет и приемник излучения, находящийся на расстоянии l от исследуемого образца. А это значит, что для полного вывода из апертуры неинформативных компонент клин должен отклонять пучок на угол больший, чем в идеальной оптической системе. С учетом отмеченных величин из простых геометрических соображений формула (3.4) преобразуется к виду

$$\beta \geq \arctg \frac{\sin(\alpha + a/l) + n \sin(\alpha/n)}{n \cos(\alpha/n) - \cos(\alpha + a/l)} \quad (3.5)$$

Однако, как показывают вычисления, вклад в значения β , вносимый дополнительными членами a и l , не превышает $1-2^\circ$. Следует учитывать, что угол β необходимо увеличить на $1-2^\circ$ и в связи с неточной юстировкой клина в кюветном отделении спектрофотометра. Поэтому для вычисления углов β может быть рекомендована формула (3.4) как наиболее простая, а с учетом приближения $\sin \alpha \approx \alpha$, $\cos \alpha \approx 1$ — следующая формула

$$\beta \geq \frac{2\alpha}{n-1} \quad (3.6)$$

При определении значений углов для каждого из материалов по этой формуле следует учитывать, что на практике углы большие, чем $2\alpha/(n - 1)$ использовать не рационально, поскольку для таких углов заметно понижается интенсивность общего фона рассеянного излучения. Кроме того, для сравнительно больших углов существует и граница, обусловленная эффектом полного внутреннего отражения излучения в клине, когда направленное с наружной грани клина излучение будет полностью отражаться на границе раздела клина с исследуемым веществом и не попадать на приемник излучения. Поэтому, как показывает опыт, следует использовать значения угла β , определенные по формуле (3.6) и увеличенные на $1-2^\circ$.

Рассмотрим возможности использования методики диффузного пропускания для изучения сильно рассеивающих свет образцов, которые, как уже было о, наиболее трудно изучать при применении методики пропускания. В качестве таких образцов можно отметить порошки алмаза со средней крупностью 25 мкм и сульфида свинца — галенита трех фракций: менее 45 мкм, 45-125 мкм и более 125 мкм. Данные образцы готовили путем седиментации суспензии порошка в ацетоне на плоскопараллельную и клинообразную пластины селенида цинка. Наряду с этим регистрацию ИК спектров проводили с помощью приставки диффузного отражения и путем запрессовки исследуемого порошка в KBr. Полученные спектры приведены на рис. 3.31.

Из сравнения этих спектров обращает на себя внимание неинформативность спектров, полученных по методике пропускания для образцов, нанесенных на плоскопараллельную пластину (рис. 3.31, спектр 4), для которых, очевидно, регистрируемый спектр является спектром компоненты I_0 , т.е. не содержит полезной информации об исследуемом веществе. Более информативны спектры диффузного пропускания, диффузного отражения и пропускания, полученные с использованием запрессовки образца в KBr. Хотя по сравнению с последними двумя спектрами спектры диффузного пропускания характеризуются за счет сравнительно низкого уровня базового полезного сигнала компоненты $I_{\text{диф}}$ несколько большим уровнем шумов, но положение полос в данных спектрах соответствует положению полос в спектрах пропускания и диффузного отражения. Так, например, в спектрах диффузного пропускания, изображенных на

рис. 3.31 (спектр 1), однозначно может быть проведено отнесение полос в спектре галенита к сульфоксидам и карбонатам, а в спектре алмаза — к различным формам карбоксилатных группировок.

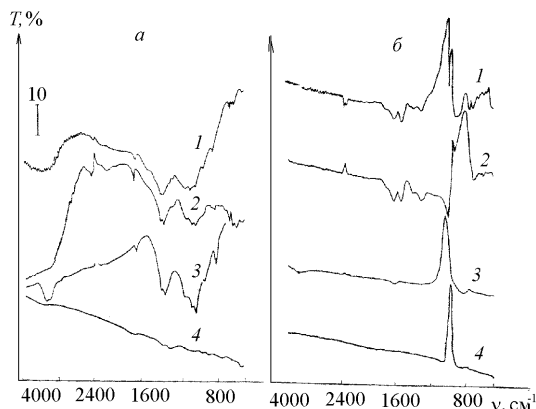


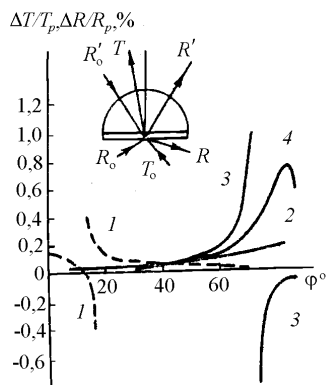
Рис. 3.31. ИК спектры порошков галенита (а) и алмаза (б) дисперсностью соответственно 45 и 25 мкм, полученные по методикам диффузного пропускания путем нанесения на клинообразную пластину ZnSe ($\beta = 11^\circ$) (1), диффузного отражения (2), пропускания в таблетке с KBr (3), пропускания слоя, нанесенного методом седиментации на плоскопараллельную пластину ZnSe (4).

3.8. Сравнение интенсивностей полос в ИК спектрах, полученных с помощью различных методов. Основной проблемой при изучении нанослоев методом ИК спектроскопии, как уже отмечалось, является низкая контрастность спектров, и поэтому особое значение приобретает правильный выбор методики исследования, дающей максимальную информацию. Наиболее просто, на наш взгляд, данный выбор сделать путем сравнения интенсивностей полос в расчетных спектрах одного и того же нанослоя, полученных разными методами, с интенсивностью полос в спектре пропускания данного слоя. Следует только учитывать, что подобное сравнение может быть выполнено для прозрачных подложек, а значит, с применением методов НПВО, МНПВО, пропускания, многократного пропускания и отражения-поглощения. Для поглощающих подложек, к которым, как известно, относятся металлы, легированные полупроводники и

диэлектрики в спектральной области полос поглощения остова может быть применен только один метод — ИК спектроскопии отражения-поглощения. А методы НПВО и пропускания могут быть использованы для исследования нанослоев на поверхности только тонких слоев данных поглощающих веществ, являющихся частично прозрачными, нанесенных на прозрачную пластину. Поэтому рассмотрим проблему сравнения интенсивностей полос последовательно для нанослоев на поверхности прозрачных, а затем и поглощающих подложек.

Методы изучения нанослоев на поверхности прозрачных подложек рассмотрены в п. 3.1, 3.3 и 3.5. Схематично условия регистрации данных спектров представлены на рис. 3.32 на примере анализа нанослоя, нанесенного на плоскую грань призмы, являющейся подложкой для регистрации как спектров пропускания, так и НПВО и отражения-поглощения.

Рис. 3.32. Изменение факторов поглощения $\Delta R/R$ (1,3,4) и пропускания $\Delta T/T$ (2) в расчетных спектрах слоя с $n_2 = 1,3$, $k_2 = 0,1$ и толщиной $d = 1$ нм, находящегося на поверхности кремния ($n_3 = 3,42$) и алюминия ($n_3 = 3,2$ и $k_3 = 30$) в зависимости от угла падения p -поляризованного ИК излучения. $\lambda = 3$ мкм. 1 — спектр НПВО; 2 — спектр пропускания; 3,4 — спектр отражения-поглощения.



Согласно приведенной на этом рисунке схеме при регистрации компоненты излучения $I_0 - I$, прошедшей через призму, получают спектр пропускания, компоненты $R_0 - R$ — спектр отражения-поглощения, а компоненты $R'_0 - R'$ — спектр внутреннего отражения. Из сравнения значений факторов поглощения и пропускания можно сделать вывод, что наиболее контрастные спектры можно получить при регистрации спектров отражения-поглощения при углах падения, близких к $\varphi_{Бр}$. Однако абсолютные значения интенсивностей полос при этих углах, как уже отмечалось в п. 3.3, за счет низкой интенсивности фона отраженного от подложки излучения имеют невысокое значение, и по-

тому данная методика обладает преимуществом только при регистрации спектров на двухлучевых спектрофотометрах, снабженных растяжкой фотометрической шкалы, когда сигнал фона можно записать как 100 % -ную линию.

Как следует из рис. 3.32, спектры НПВО вблизи критического угла тоже имеют большие значения интенсивностей полос, чем в спектрах пропускания. При этом следует учитывать, что при регистрации спектров НПВО существует также возможность получения спектров по методике многократного вплоть до 100 и более кратного отражения за счет чего, как отмечалось в п. 3.5, может быть достигнуто многократное увеличение интенсивностей. Однако, очевидно, что в этом случае ограничением являются проблемы, связанные с изготовлением из соответствующего материала прецизионного элемента МНПВО, имеющего размер до $100 \times 15 \times 2$ мм.

При сравнении методов МНПВО и пропускания, тем не менее, следует учитывать, что спектры пропускания также могут быть получены по методике многократного, только не отражения, а пропускания и, что особенно важно, без существенных геометрических ограничений для исследуемого образца. Как показано в п. 3.1, при регистрации спектра при $\varphi_{\text{БР}}$ 20–25-кратное прохождение излучения через исследуемую пластину может быть достигнуто уже для пластин размером не более $20 \times 15 \times 0,2$ мм.

Что касается исследования нанослоев на поверхности поглощающих подложек, то как можно заметить из спектра 4 на рис. 3.32, величины фактора поглощения в спектре отражения-поглощения в несколько раз превышают значения фактора пропускания в спектре пропускания данного нанослоя. Кроме этого, следует отметить и возможность, так же как и в случае спектров МНПВО и многократного пропускания, дополнительного 20–30-кратного увеличения интенсивностей полос в спектрах отражения-поглощения за счет применения методики многократного отражения, описанной в п. 3.2.

Многократное увеличение факторов поглощения при регистрации спектров отражения-поглощения возможно также как показано в п. 3.2, путем применения при сканировании спектров специальных иммерсионных сред. А наибольший эффект по контрастности можно получить путем одновременного применения иммерсионной среды и методики многократного отражения.

Очевидно, что таким путем может быть достигнута наивысшая чувствительность при регистрации ИК спектров нанослоев.

Вопросы для самоподготовки:

1. Назовите оптимальные условия регистрации ИК спектров отражения-поглощения нанослоев на поверхности металлов.
2. Назовите оптимальные условия регистрации ИК спектров отражения-поглощения нанослоев на поверхности полупроводников и диэлектриков.
3. Какое влияние на интенсивности полос в спектрах отражения-поглощения оказывает иммерсионная среда?
4. При каких условиях удастся зарегистрировать ИК спектр слоя на границе раздела двух сред с наибольшей контрастностью?
5. Чем метод спектроскопии диффузного отражения отличается от метода спектроскопии диффузного пропускания? Назовите преимущества каждого из этих методов и области их наиболее эффективного применения.

Список литературы для главы 3.

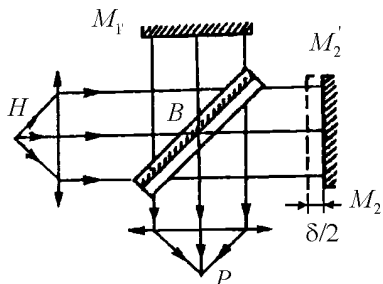
1. Щербаков С.П., Кривелева Э.Д., Толстой В.П., Сомских А.И. // ПТЭ. 1992. № 1. С. 201.
2. Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. Handbook of IR spectroscopy of ultra thin films. / NY.: Wiley&Sons. 2003. 710 p.
3. Скрышевский В.А., Толстой В.П. Инфракрасная спектроскопия полупроводниковых структур. Киев: Изд-во Киевск. ун-та. 1991. 186 с.
4. Fransis S.A., Ellison A.H. // J.Opt. Soc. Amer. 1959. N2. P. 131–138.
5. Greenler R.G. // J. Chem. Phys. 1969. Vol.50. P. 1963–1968.
6. Greenler R.G. // J. Vacuum Sci. and Technol. 1975. Vol.12. P.1410–1417.
7. Сугаев А.А., Яковлев В.А. // Опт. и спектр. 1984. Т.56. С. 552–555.
8. Kretschmer E. // Ztschr. Phys. 1971. Bd 241. S. 313–318.
9. Otto A. // Ztschr. Phys. 1968. Bd 216. S. 398–402.
10. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ. В.М. Золотарева; Под ред. В.А. Никитина. М.: Мир. 1970. 335 с.
11. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ.: А.А. Слинкина; Под ред. В.И. Лыгина. М.: Мир. 1969. 514 с.
12. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука. 1972. 459 с.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКИ РЕГИСТРАЦИИ ИК СПЕКТРОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

4.1. Принцип работы ИК-Фурье спектрометра. Для получения ИК спектров наноматериалов в практике современных лабораторий в настоящее время находят применение, как известно, ИК-Фурье-спектрометры, принцип действия которых основан на восстановлении с помощью компьютерных вычислений интерференционной картины излучения, прошедшего через образец и интерферометр (рис. 4.1).

Интерферометр такого спектрометра состоит из светоделителя B , фиксированного M_1 и подвижного M_2 зеркал, фотоприемника P . При регистрации спектра параллельный пучок ИК излучения от источника H направляется в интерферометр, делится светоделителем на две компоненты, одна из которых направляется к зеркалу M_1 , а другая — к M_2 . Возвращаясь от зеркал по тому же пути, пучки вновь соединяются в один на светоделительной пластине и попадают на детектор. При этом, если длины оптических путей будут одинаковы или отличаются в целое число длин волн, интерференция пучков будет приводить к увеличению интенсивности. Если же разность оптических путей кратна полуцелому числу длин волн, то пучки гасятся.

Рис. 4.1. Оптическая схема интерферометра Майкельсона. Объяснение в тексте.



Поэтому, когда зеркало плавно движется к пластине B или от нее, детектор воспринимает переменный по интенсивности свет и соответственно преобразует его в переменный электрический сигнал, выполнив с помощью компьютера Фурье-преобразование которого может быть получено распределение интенсивностей источника излучения по длинам волн. Нетрудно

представить, что если исследуемый образец изменит соотношение интенсивностей, то путем сопоставления спектров источника и источника с образцом может быть получен в результате вычислений спектр самого образца.

Данный способ регистрации спектров имеет по сравнению со способом, реализуемым на дисперсионных спектрофотометрах, ряд преимуществ. Прежде всего, это возможность регистрации спектров слабоинтенсивных сигналов, поскольку, проходя через интерферометр, пучок излучения не срезается на щели. Эта особенность резко увеличивает соотношение сигнал/шум при регистрации. Большое значение имеет и более высокая скорость регистрации, так как в рассматриваемом случае она определяется только скоростью движения зеркала M_2 и расстоянием, которое оно должно пройти, что требует, очевидно, гораздо меньше времени, чем при сканировании спектра на дисперсионном спектрофотометре. Благодаря меньшему времени в случае Фурье-спектрометров могут быть в течение нескольких минут выполнены многократное вплоть до нескольких сотен раз сканирование спектра и их суммирование и усреднение, что также способствует снижению уровня шумов при регистрации. Отмеченные особенности Фурье-спектрометров играют чрезвычайно важную роль при исследовании методом ИК спектроскопии именно наноразмерных материалов, когда уровень полезного сигнала является из-за малого количества исследуемого вещества сопоставимым с уровнем шумов.

4.2. Методики регистрации ИК спектров пропускания нанослоев на поверхности пластин полупроводников и диэлектриков. Методика регистрации ИК спектров пропускания нанослоев на поверхности прозрачных пластин, пожалуй, наиболее простая среди других методик ИК спектроскопии, однако, ее использование для исследования слоев с толщиной менее 10 нм сталкивается с существенными ограничениями, связанными с недостаточной контрастностью экспериментальных спектров. Для повышения чувствительности измерений стали применять методику регистрации спектров пропускания не одного образца, а нескольких. Однако если регистрировать при $\varphi = 0^\circ$ спектр стопы из пластин полупроводников, имеющих, как правило, в ИК области показатель преломления больший, чем

3, и высокий (30–40%) уровень отраженного от передней грани пластины излучения, которое, естественно, не попадает на приемник излучения, то после прохождения нескольких таких пластин энергия прошедшего через них пучка излучения резко понижается. Поэтому, как показывает опыт, данным способом могут быть получены, как правило, только спектры пропускания для стопы, состоящей из 5–8 пластин.

Между тем указанную трудность легко преодолеть, если проводить регистрацию спектров в p -поляризованном излучении и при наклонных углах падения излучения (рис. 4.2–4.3). В этих условиях спектр диэлектрического слоя в области фундаментальных полос поглощения имеет «дополнительную» полосу поглощения при частоте продольного колебания вещества слоя; анализируя поглощение максимума, интенсивность и полуширину которой, как показано в п. 5.1, можно так же, как и в случае полос поглощения при частоте поперечного колебания, делать выводы о структурно-химических изменениях в слое.

Спектры пропускания стопы пластин можно сканировать при углах падения, близких к $\varphi_{\text{Бр}} = \arctg n_3$ (n_3 — показатель преломления подложки; для кремния в широком диапазоне длин волн $n_3 = 3,42$ и $\varphi = 73,16^\circ$). При таком угле для p -поляризованного излучения наблюдаются наименьшие потери энергии излучения при отражении от передней грани пластины, что позволяет собрать стопу из большего числа пластин вплоть до 15–20 (рис. 4.2б) и соответственно увеличить чувствительность измерений. При больших углах, как показано в п. 3.1, наблюдаются и большие интенсивности полос при однократном прохождении излучения через пластину.

Другой особенностью прохождения ИК излучения через пластину при $\varphi_{\text{Бр}}$ является его поляризация из-за преимущественного отражения от поверхности s -компоненты. Это позволяет получить спектры слоев на поверхности пластины в p -поляризованном излучении без применения поляризатора, который понижает уровень полезного сигнала на несколько десятков процентов, что дает дополнительную возможность увеличить число анализируемых пластин. Существенным моментом при использовании данной методики на практике служит и незначительная зависимость положения $\varphi_{\text{Бр}}$ от присутствия на поверхности пластины нанослоя. Так, расчеты по уравнению (1.35)

свидетельствуют, что положение данного угла изменяется только в пределах угловой апертуры реального пучка излучения серийного спектрометра.

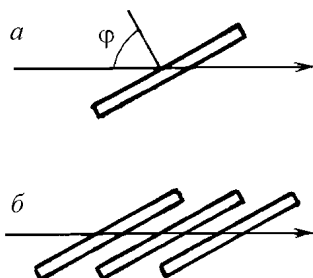


Рис. 4.2. Схема регистрации ИК спектров нанослоев на поверхности пластин кремния по методикам однократного (а) и многократного (б) пропускания.

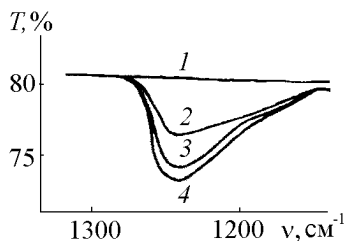


Рис. 4.3. ИК спектры пропускания слоя SiO_2 на поверхности Si, полученного при отжиге подложки на воздухе при 600°C в течение 1 ч. (число пластин в стопе равно 15).

1 — $\varphi = 0^\circ$; 2 — $\varphi = 60^\circ$; 3 — $\varphi = 75^\circ$; 4 — $\varphi = 85^\circ$.

Выполнить регистрацию спектров многократного пропускания нанослоев на поверхности полупроводника удастся и для одной пластины и даже ее части, расположив их в соответствии с рис. 4.4 между двумя алюминиевыми зеркалами [1].

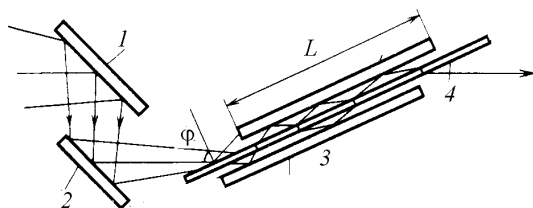


Рис. 4.4. Оптическая схема регистрации ИК спектров нанослоев на пластине полупроводника по методике многократного пропускания. 1–3 — направляющие алюминиевые зеркала; 4 — исследуемая пластина.

Число прохождения излучения через исследуемый образец в условиях данной геометрии задают расстоянием между зеркалами 3, точно выставляемым с помощью плоскопараллельных пластин требуемой толщины шириной 1 мм, прикладываемым сверху и снизу зеркала параллельно его большей стороне. Расстояние L выбирают из геометрических соображений таким, чтобы не происходили нежелательные потери энергии пучка за счет его «срезания» на входной апертуре. Спектры многократного пропускания с помощью данной методики регистрируют путем закрепления под требуемым углом по отношению к пучку излучения держателя с образцом и двумя алюминиевыми зеркалами на плато специальной приставки, показанной на рис. 4.6, а.

Анализ распространения света в оптической системе, приведенной на рис. 4.4, показывает, что интенсивность прошедшего через образец p -поляризованного излучения при условии пренебрежения смещением пучка в плоскости пластины при прохождении через нее, поглощением в слое и многократным отражением внутри пластины, определяется из следующей формулы:

$$I_p = I_p^0 (R_0)^N, \quad N = L / (2D + D_1) \operatorname{tg} \varphi,$$

где R_0 — коэффициент отражения алюминиевого зеркала; D — расстояние между металлическим зеркалом и пластиной; D_1 — толщина исследуемой пластины; L — ее длина.

Интенсивность s -поляризованного излучения, прошедшего через систему, оказывается значительно ниже, так как часть его отражается от передней границы полупроводника и не попадает в зазор. Действительно,

$$I_s^t = I_{s,1}^t + I_{s,2}^t, \quad I_{s,1}^t = 1 - I_s^r - (1 - I_s^r) I_s^r,$$

$$I_{s,2}^t = (1 - I_s^r)(I_s^r)^2 - (1 - I_s^r)(I_s^r)^3,$$

здесь $I_{s,1}^t$ — интенсивность компоненты, однократно прошедшей через пластину; $I_{s,2}^t$ — интенсивность компоненты, дважды отразившейся внутри пластины и также прошедшей через нее; I_s^r — интенсивность компоненты, отраженной от пластины, имею-

щей значение для полупроводников с $n = 3,0-4,0$ в диапазоне $0,4-0,7$.

Часть прошедшего излучения I будет отражаться между металлическим зеркалом и полупроводником и быстро затухать:

$$I_s^{t_1} = I_s^t (R_{0,s})^{m/2} (I_s^r)^{m/2}, \quad m = L/D \operatorname{tg} \varphi.$$

Другая часть после отражения от металлического зеркала обратно пройдет через пластину:

$$I_s^{t_2} = I_s^t R_0 P, \quad P = (I_{s,1}^t + I_{s,2}^t) / I_s$$

(R_0 — коэффициент отражения Al в ИК области, равный $0,95-0,98$), часть из которой, в свою очередь, также будет отражаться, но уже в верхнем зазоре между металлическим зеркалом и полупроводником, а другая будет направляться через пластину:

$$I_s^{t_3} = I_s^t (R_0)^2 P^2 (R_0)^{(m-2)/2} (I_s^r)^{(m-2)/2}.$$

При дальнейшем анализе интенсивностей пучков, распространяющихся в системе зеркал, получаются все более сложные соотношения, тем более, что в реальной системе необходимо к тому же учитывать сходимость пучка в диффузную составляющую отраженного пучка излучения. Однако уже из приведенных уравнений следует, что на выходе из системы зеркал интенсивность s -поляризованного света вследствие отражения его от передней границы исследуемого полупроводника и многократного отражения в узком зазоре между полупроводником и диэлектриком будет значительно ниже, но, тем не менее, будет иметь конечное значение. Поэтому при получении спектров по методике многократного пропускания рекомендуется использовать специальный поляризатор.

На практике регистрацию спектров пропускания при наклонных углах падения, как уже отмечалось, проводят с помощью специальных приставок к стандартным ИК спектрометрам, например изображенной на рис. 4.5.

Рассмотрим последовательно наиболее простые конструкции, применяемые для этих целей. Прежде всего, отметим, что конструкции всех приставок определяются формой пучка излучения в кюветном отделении спектрометра, среди которых выделяют два типа: с пучком, сфокусированным в центре кюветного отделения, и с пучком, сфокусированным на входном окне корпуса монохроматора спектрофотометра.

Как наиболее простую конструкцию, которая может быть использована с любыми типами спектрофотометров, можно отметить приставку, изображенную на рис. 4.5. В качестве примера на этом рисунке приведена схема получения спектров на спектрофотометрах с пучком ИК излучения, сфокусированным на входном окне корпуса спектрометра.

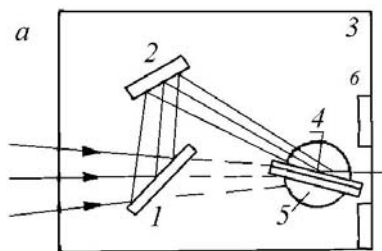


Рис. 4.5. Оптическая схема приставки для регистрации ИК спектров пропускания. Объяснение в тексте.

Состоит она из плато 3, закрепляющегося в кюветном отделении с помощью стандартного для всех типов спектрометров держателя 6, системы плоских направляющих зеркал 1,2 и держателя 5 образца, который имеет зеркальную поверхность и одновременно выполняет функцию направляющего зеркала, отражающего излучение, прошедшее через образец в интерферометр прибора. Особенностью данной конструкции является то, что направляющие зеркала 1 и 2 съемные и могут перемещаться на плато в различных положениях, тем самым давая возможность создавать на плато различные оптические схемы регистрации спектров и в пределах одной схемы выполнять регистрацию спектров при разных углах падения и от образцов различного размера. Так, при получении спектров однократного пропускания зеркала 1 и 2 вообще снимают и пучок излучения без промежуточных отражений попадает непосредственно на образец 4, расположенный в держателе под любым требуемым углом в диапазоне 0–80° перед входным окном корпуса монохроматора.

При необходимости регистрации спектров по методике двукратного пропускания образца зеркала располагают на плато в соответствии с оптической схемой, согласно которой пучок излучения направляется на пластину, например кремния, под углом 74°, проходит через нее, отражается от металлического зеркала, расположенного сразу за образцом, и далее опять проходит через пластину, попадая затем в спектрометр. Для выделения p -компоненты излучения, которая дает наиболее контра-

стный спектр, используют специальный поляризатор-реплику, который выставляют по ходу пучка излучения в кюветном отделении перед приставкой и регистрируют вначале фоновый спектр поляризованного излучения, а затем спектр поляризованного излучения и образца и далее, вычитая с помощью компьютера из спектра образца фоновый спектр, получают истинный спектр образца. Для получения спектров в области $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ используют поляризатор-реплику, изготовленный на основе пленки полиэтилена, а для спектральной области $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ — на основе пленки фторопласта.

При регистрации спектров многократного пропускания с использованием приставки, изображенной на рис. 4.4б, исследуемую пластину полупроводника и два металлических зеркала располагают на плато таким образом, чтобы положение входной апертуры системы данных зеркал соответствовало точке фокусировки пучка излучения в кюветном отделении спектрометра и угол его прохождения через образец был равен $\varphi_{\text{Бр}}$ материала изучаемой пластины, а положение выходной апертуры совпадало со входным окном корпуса монохроматора. При размере исследуемого образца $14 \times 25\text{ мм}$ и размере алюминиевых зеркал, например $14 \times 30\text{ мм}$, в зависимости от величины зазора между зеркалами и толщины пластины полупроводника пучок ИК излучения от 10 до 20 раз пройдет через пластину и будет направлен далее в спектрометр. Весьма существенно, что с использованием данной оптической схемы могут быть исследованы и пластины большего размера, в частности 100 мм и более, находящие широкое применение в технологии больших интегральных схем микроэлектроники.

4.3. Методики регистрации ИК спектров отражения-поглощения. Как отмечено в п. 3.2, спектры отражения-поглощения нанослоев получают в отраженном от подложки при наклонных углах падения поляризованном излучении. Для того, чтобы достигнуть эти условия на стандартных спектрометрах без изменения их оптической схемы, используют специальные приставки, например подобные изображенным на рис. 4.5 и 4.6, которые применяются для получения спектров по методикам однократного (4.5) и многократного (4.6) отражений. Напомним, что первая из этих конструкций в п. 4.2 рекомендована также для исследования нанослоев с использованием методики про-

пускания при наклонных углах падения света. Отличие методики регистрации спектров отражения-поглощения от методики получения спектров пропускания состоит только в том, что образец является не прозрачным и может быть установлен вместо держателя образца 5.

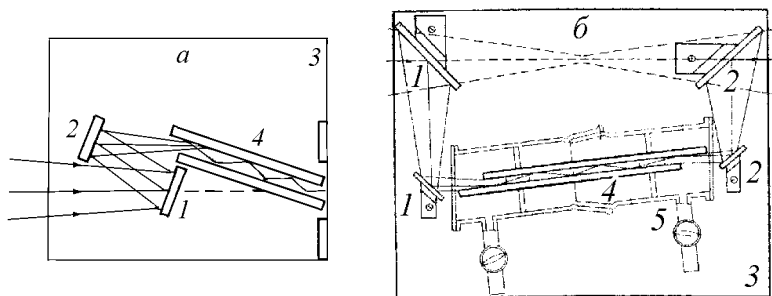


Рис. 4.6. Оптические схемы регистрации спектров отражения-поглощения по методике многократного отражения на спектрометрах, имеющих пучок излучения, сфокусированный на окне корпуса (а) и в центре кюветного отделения (б).

Объяснение в тексте.

Однако из геометрических соображений становится понятным, что при регистрации спектров с использованием данной приставки в точке отражения от поверхности образца пучок не будет сфокусирован и из-за этого часть его после отражения будет срезаться на входной апертуре монохроматора. Тем не менее, данная оптическая схема, как наиболее простая, находит применение для получения при больших углах падения, равных $60-85^\circ$, спектров отражения-поглощения слоев на поверхности высокоотражающих подложек, в основном металлов, для которых уменьшение уровня полезного сигнала за счет срезания части энергии не вносит существенного вклада в соотношение сигнал/шум. Что касается рис. 4.6, а и б, то расположение направляющих зеркал и держателя образца в данных оптических схемах выбрано таким, чтобы пучок излучения фокусировался на поверхности образца и далее после отражения от него попадал в спектрометр. Приставки состоят из плато 3, которое закрепляется в кюветном отделении спектрометра, направляющих зеркал 1, 2 и держателя образца 3. Исследуемый образец 4 рас-

полагают в держателе на плато приставки в соответствии с оптической схемой под требуемым углом падения излучения.

Если входную апертуру двух параллельно расположенных в держателе исследуемых зеркал согласно этой схеме расположить в точке фокусировки пучка излучения, задаваемой направляющими зеркалами, а выходную — в точке фокусировки пучка излучения в кюветном отделении без приставки, то излучение после многократного отражения между зеркалами, будет направляться в монохроматор без потерь, поскольку, очевидно, что пучок излучения, многократно отразившийся между параллельно расположенными зеркалами, будет иметь угловую апертуру, соответствующую апертуре исходного пучка.

Число отражений пучка между исследуемыми зеркалами и их размер выбирают в соответствии с рекомендациями, изложенными в п. 3.2, по формуле

$$N = L / D \operatorname{tg} \varphi, \quad (4.1)$$

где N — число отражений, φ — угол падения излучения, D — расстояние между зеркалами.

Если спектрометр имеет пучок излучения, сфокусированный в центре кюветного отделения, то, очевидно, максимальное согласование оптических схем приставки и спектрофотометра будет достигаться при использовании приставки, изображенной на рис. 4.6, б.

Нетрудно заметить, что при $\varphi = 75^\circ$ и $D = 1,5$ мм для $N = 20$ длина исследуемых зеркал составит 112 мм, а их ширина должна соответствовать размеру входной апертуры спектрофотометра, то есть быть на уровне 10-15 мм. В практике эксперимента данный размер вносит значительные ограничения, связанные как с изготовлением образцов, так и с выполнением различных физико-химических обработок их поверхности, например в термовакuumных кюветах.

Кроме изучения нанослоев на поверхности образцов, находящихся на воздухе, в вакууме или контролируемой газовой атмосфере, метод спектроскопии отражения-поглощения дает возможность, как уже отмечалось в п. 3.4, исследовать их и на границе раздела твердое тело–жидкость и границе раздела двух твердых тел различного состава. Для регистрации этих спектров применяются те же приставки к спектрометрам. Отличие состоит только в том, что в случае регистрации спектров образца, находящегося в жидкости, его помещают, как это пока-

зано на рис. 4.7, в специальную кювету, снабженную прозрачным в данной спектральной области окном. В качестве материала таких кювет используют кристаллы KRS-5, ZnSe, Si, CaF_2 и другие. Зазор между исследуемой пластиной и окном выбирают таким, чтобы, с одной стороны, в жидкости не происходило существенного уменьшения интенсивности пучка излучения, а, с другой, — в спектре не наблюдались интерференционные эффекты в зазоре между пластиной и окном. Например, при исследовании нанослоев на поверхности образцов, помещенных в воду, при использовании окна из CaF_2 данный зазор может составлять 0,5–4 мкм.

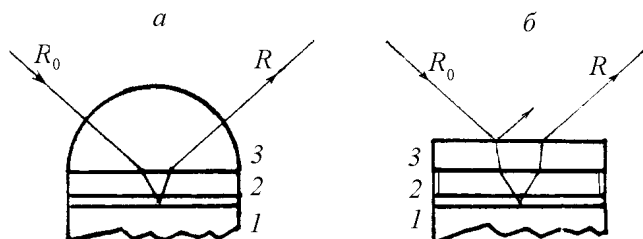


Рис. 4.7. Оптические схемы кювет для регистрации спектров отражения-поглощения нанослоев на границе раздела твердое тело–жидкость. Входное окно кюветы выполнено: а — в виде полуцилиндра, б — плоскопараллельной пластины. 1 — исследуемый образец, 2 — жидкость, 3 — входное окно кюветы.

Очевидно, что основным преимуществом кюветы а является возможность проведения регистрации спектров при угле падения излучения, заданном в сравнительно широком диапазоне от 10° и выше, верхняя граница которого зависит от оптических постоянных материала окна и жидкости, поскольку при больших углах падения на границе раздела окно–жидкость может наблюдаться явление НПВО. Однако в случае б пучок излучения в материале окна проходит наименьший путь, и это может оказать определяющее влияние на выбор схемы, особенно в том случае, если речь идет об исследовании агрессивных сред, для которых существует проблема выбора материала окна.

Следует отметить, что данные кюветы могут стать одновременно и электрохимическими ячейками. Для этого достаточ-

но подать электрический потенциал на исследуемый образец, в большинстве случаев являющийся электропроводящим, и электрод сравнения, располагаемый в кювете. Подобный подход получил на практике большое распространение при одновременном изучении поверхности электродов электрофизическими методами и методом ИК-Фурье-спектроскопии. Несмотря на очевидное ограничение такого подхода, связанное с узкой областью прозрачности жидкости в кювете, данная методика нашла применение, например, для исследования адсорбции на поверхности целого ряда металлов.

При изучении нанослоев на границе раздела двух твердых тел методика оказывается гораздо более простой, чем при исследовании границы раздела жидкость–твердое тело. Во многом она является аналогичной методике регистрации спектров слоев на границе раздела воздух–твердое тело. Так, образец, представляющий собой плоскопараллельную пластину, состоящую из двух различных твердых веществ, помещают согласно рис. 3.24 в пучок излучения в точке его фокусировки. Платину располагают в держателе таким образом, чтобы пучок излучения проходил через наиболее прозрачную в выбранной спектральной области среду и отражался на границе раздела двух сред. Например, при исследовании слоя оксида на границе раздела полупроводник–металл излучение направляют со стороны полупроводника. Угол падения выбирают в соответствии с соображениями, изложенными в п. 3.4.

Если необходимо выполнить регистрацию спектра при нескольких углах падения, то в контакт с прозрачной пластиной, в данном случае кремния, как показано также в п. 3.4, приводят специальную призму, аналогичную призме НРВО. Применение ее связано с тем, что при изменении угла падения излучения на границе раздела воздух–твердое вещество, имеющее показатель преломления в диапазоне 1,5–4,0, на границе раздела двух твердых веществ изменение угла в соответствии с соотношением Снеллиуса (1.1) происходит только в весьма узком диапазоне, не превышающим 42–14,5°. А при использовании призмы с показателем преломления 2,38 могут быть получены на исследуемой границе раздела для варианта регистрации спектров отражения-поглощения углы от 0 и до 43°.

Что касается регистрации спектров пропускания с помощью отмеченных приставок в поляризованном излучении, то она вы-

полняется по методикам, аналогичным описанным в п. 3.1 для регистрации спектров однократного и многократного пропускания.

4.4. Методики регистрации ИК спектров НПВО. ИК спектры НПВО на серийных спектрометрах регистрируют так же, как и спектры отражения-поглощения, с использованием специальных приставок, устанавливаемых в кюветном отделении. Приставки всех типов состоят из систем направляющих или фокусирующих зеркал и так называемого элемента НПВО (или МНПВО — многократного нарушенного полного внутреннего отражения), представляющего собой специальную призму, изготовленную из высокопреломляющего материала. К элементам НПВО и МНПВО предъявляют целый ряд требований, среди которых основным является их прозрачность в исследуемой спектральной области. Причем пропускание должно оцениваться при толщине слоя материала элемента не менее чем сантиметр для элемента НПВО и нескольких, вплоть до 10 см, для элемента МНПВО. Сам материал должен быть высокооднородным, лучше всего являться монокристаллическим, поскольку для поликристаллов из-за рассеяния на гранях может наблюдаться существенное рассеяние излучения и снижение его интенсивности. Большую роль играет хрупкость материала, прежде всего из-за необходимости создавать путем механического поджима хороший контакт между элементом и веществом. Не меньшее значение имеет и химическая инертность элемента по отношению к изучаемому веществу. Поэтому на практике используют довольно узкий круг материалов, в частности, монокристаллические кремний ($n_{\text{Si}} = 3,42$, область прозрачности $9000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$), германий ($n_{\text{Ge}} = 4,0$, область прозрачности $5000\text{--}800\text{ см}^{-1}$), KRS-5 (состоящий из TlCl-TlBr , $n_{\text{KRS-5}} = 2,4$, область прозрачности $15000\text{--}250\text{ см}^{-1}$), ZnSe ($n_{\text{ZnSe}} = 2,37$, область прозрачности $20000\text{--}200\text{ см}^{-1}$) и аморфные халькогенидные стекла, состоящие из As_2S_3 с добавками различных металлов.

Конкретные геометрические размеры и форма элементов определяются главным образом типом используемого спектрометра, размером и формой его пучка и оптическими свойствами, количеством изучаемого вещества. В каждом из этих случаев наиболее простым и широко используемым элементом НПВО является полуцилиндр высотой, соответствующей мак-

симальному размеру пучка излучения в точке его фокусировки на входную грань элемента, а элементом МНПВО — призма, сечение которой имеет форму параллелограмма или равнобедренной трапеции, а ширина также равна максимальному размеру пучка в точке его фокусировки на грань призмы. Другие геометрические размеры — длина L и толщина пластины D — определяются, исходя из геометрических соображений, для каждого требуемого в эксперименте числа отражений N излучения внутри пластины по формуле (4.1).

Для регистрации спектров МНПВО наиболее часто применяется приставка, оптическая схема которой изображена на рис. 4.8, являющаяся аналогом оптической схемы получения спектров по методике многократного отражения. Согласно этой схеме пучок ИК излучения плоскими зеркалами 1 и 2 направляется на входную грань элемента МНПВО 3, многократно отражается в нем и после перефокусировки зеркалами 4 и 5 попадает во входное окно корпуса монохроматора и затем в интерферометр.

Приставка дает возможность получить спектры при углах падения равных 30, 45 и 60° и числе отражений от 5 до 19. Как следует из оптической схемы данная приставка предназначена для регистрации спектров элементов МНПВО, имеющих в сечении форму трапеции. Если элемент имеет форму призмы с сечением в виде параллелограмма, то в этом случае наиболее эффективно применение приставки, изображенной на рис. 4.6, а.

Исследуемое вещество, как следует из самой сути метода, приводится в оптический контакт с элементом НПВО или МНПВО, так, чтобы величина зазора была меньше, чем глубина проникновения излучения из элемента в окружающую среду.

Напомним, что наибольшая глубина проникновения достигается, а значит, получаются и наиболее контрастные спектры для элементов с наименьшим показателем преломления и при наименьших углах падения излучения на границу раздела элемент—окружающая среда. Ориентировочно глубину проникновения можно считать приблизительно равной длине волны излучения в том спектральном диапазоне, где проводится регистрация спектра.

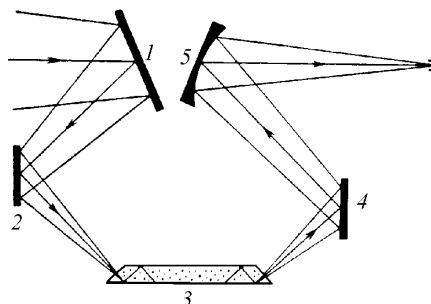


Рис. 4.8. Оптическая схема приставки МНПВО.

1, 2, 4 — направляющие зеркала; 3 — элемент МНПВО; 5 — фокусирующее зеркало.

Очевидно, что для нанослоев, полученных на поверхности элементов МНПВО в результате химических реакций, а

также для растворов, паст, эластичных материалов условие контакта будет выполняться автоматически, без специальной подготовки образцов, и это составляет большое преимущество данного способа регистрации спектров перед другими. Однако регистрация спектров дисперсных веществ и, тем более, механически прочных и хрупких образцов блочных материалов требует применения для достижения оптического контакта, во-первых, специальной прецизионной шлифовки и полировки образцов и, во-вторых, значительных усилий по поджиму образца к элементу, которые в большинстве случаев приводят к растрескиванию или элемента, или самого образца.

На первый взгляд, при исследовании поверхности блочных материалов, для которых существуют проблемы создания оптического контакта между твердотельным элементом и образцом, может быть рекомендована методика получения спектров НПВО с использованием жидкостного элемента. Но на практике число прозрачных в ИК области жидкостей, имеющих сравнительно высокий показатель преломления, ограничено насыщенным серой иодистым метилом, жидким стеклом $As_nS_mBr_x$ и др. Поэтому данная методика находит наибольшее применение только при исследовании в видимой и УФ областях спектра.

Значительные успехи в создании оптического контакта между элементом НПВО и исследуемым веществом достигнуты при применении в качестве материала элемента термопластичных халькогенидных стекол, в частности ИКС-35, имеющих температуру плавления в диапазоне 80–120°C [2]. Согласно данным методикам изучаемый материал приводят в контакт с термопластичным элементом, находящимся в специальном держателе, и нагревают их до температуры плавления элемен-

та, благодаря чему он начинает смачивать поверхность исследуемого образца и между ними достигается оптический контакт. Затем образец и призма охлаждаются, халькогенидное стекло застывает, становится механически прочным и принимает форму держателя, которая выбирается соответствующей одной из призм НПВО или МНПВО. Далее элемент и образец извлекают из держателя, и они оказываются готовы для регистрации спектров с помощью одной из описанных приставок. После регистрации спектров для отделения термопластичного элемента от поверхности образца их охлаждают на несколько десятков градусов, благодаря чему вследствие различных коэффициентов термического расширения наблюдается растрескивание границы раздела и отслаивание образца.

Следует отметить также и другой вариант использования термопластичных стекол для создания оптического контакта, согласно которому термопластичное стекло наносится только в зазор между исследуемым веществом и элементом НПВО, изготовленным из материала с показателем преломления равным показателю преломления стекла. В качестве наилучших пар для этих целей подходят KRS-5 и термопластичное стекло ИКС-35, имеющие показатель преломления, равный 2,37. Преимуществом данной методики, очевидно, является то, что для получения спектра необходимо использовать только очень тонкий слой халькогенидного стекла и нет необходимости применять специальный держатель, задающий форму стекла после его плавления.

Остановимся более подробно на применении метода спектроскопии НПВО для исследования границы раздела твердое тело–жидкость. Самым простым вариантом такого исследования является изучение границы между жидкостью и материалом самого элемента НПВО или МНПВО. Для этого элемент располагают на плато приставки в держателе, и плоскую «рабочую» грань элемента приводят в соприкосновение с исследуемым раствором. Угол падения излучения на границу раздела выбирают с учетом условия ПВО, измененного влиянием оптических свойств раствора, описываемого значением показателя преломления $n_{\text{ж}}$, а именно из соотношения $\varphi \geq \arcsin(n_{\text{ж}}/n_{\text{э}})$.

Однако, как уже отмечалось, круг материалов для элементов НПВО не так уж и широк, потому для изучения других материалов, в основном поглощающих, используют специальные

методики получения спектров. Например, исследуемое поглощающее вещество, в частности металл или легированный полупроводник, наносят тонким слоем на поверхность прозрачного элемента НПВО. Причем толщина слоя выбирается такой, чтобы глубина проникновения излучения в окружающую среду была больше, чем толщина нанесенного слоя. Тогда при помещении такого элемента в жидкость в соответствии с методикой, изложенной выше, можно на фоне спектра нанесенного поглощающего слоя, который для большинства металлов и легированных полупроводников характеризуется отсутствием ярко выраженных полос поглощения, выделить спектр нанослоя, находящегося на границе раздела жидкость–нанесенный слой.

Существует и другой способ регистрации спектров НПВО слоев на поверхности металлов — вариант Отто (рис. 4.9).

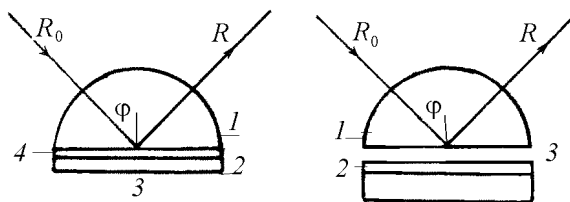


Рис. 4.9. Оптические схемы регистрации спектров нанослоев на границе раздела элемент НПВО–раствор. 1 — элемент НПВО; 2 — исследуемый слой; 3 — жидкость; 4 — напыленный слой металла; 5 — пластина металла.

Согласно нему элемент НПВО приводят в контакт с исследуемой пластиной с некоторым контролируемым зазором, заполненным исследуемой жидкостью, составляющим величину меньшую, чем глубина проникновения ИК излучения на границе раздела элемент НПВО–жидкость. В этих условиях часть затухающей световой волны будет поглощаться в нанослое на поверхности металла и вносить свой вклад в регистрируемый спектрометром спектр.

Если ставится задача изучения методом НПВО поверхности не распыленных, в частности в вакууме, пленок, а ювенильной поверхности монокристаллов, то при условии частичной прозрачности данной пластины, существует методика [3], со-

гласно которой ее приклеивают к поверхности прозрачного элемента НПВО термопластичным халькогенидным стеклом ИКС-35. При условии выбора угла падения излучения, обеспечивающего максимальную интенсивность отраженного от границы раздела окружающая среда — исследуемая пластина удастся получить спектр НПВО нанослоя, находящегося на поверхности данной пластины (рис. 4.10).

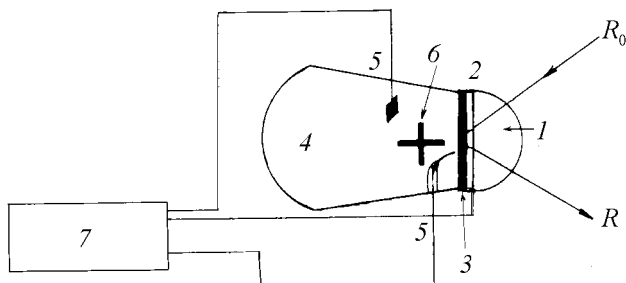


Рис. 4.10. Оптическая схема регистрации ИК спектров НПВО нанослоев на границе раздела жидкость—слабопоглощающая пластина полупроводника. 1 — элемент НПВО, изготовленный из KRS-5; 2 — термопластичное стекло ИКС-35; 3 — исследуемая пластина; 4 — кювета для жидкости; 5 — электроды для измерения pH раствора и создания потенциала на поверхности исследуемой пластины; 6 — мешалка; 7 — потенциостат.

Особенностью данной схемы регистрации спектров является возможность проведения одновременных ИК спектроскопических и электрохимических измерений, поскольку к поверхности изучаемой пластины в данной геометрии может быть легко подведен электрод, а второй электрод может быть помещен непосредственно в исследуемый раствор и между ними может быть задан в соответствии с программой электрический потенциал. С помощью такой методики, например, были выполнены в работе [3] исследования адсорбции на поверхности сульфида свинца — галенита адсорбции одного из наиболее эффективных флотоагентов ксантата калия и установлен состав образующихся на поверхности соединений в широком диапазоне

концентраций реагентов, pH растворов, величины потенциала электрода. Характерно, что контрастные спектры адсорбированных молекул ксантата калия удается получить даже для его микроконцентраций в растворе равных $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ М.

4.5. Методики регистрации ИК спектров дисперсных твердых тел. Для регистрации ИК спектров нанослоев на поверхности дисперсных твердых тел применяют в основном методики пропускания, диффузного пропускания, диффузного отражения и МНПВО. Последовательно кратко рассмотрим каждую из них.

При получении спектров пропускания дисперсных веществ происходит, как правило, сильное рассеяние излучения образцом и соответственно уменьшение уровня полезного регистрируемого сигнала. Уровень рассеянного излучения определяется размером частиц дисперсного вещества и показателем его преломления. Очевидно, что минимальный уровень будет наблюдаться для частиц с размером, много меньшим длины волны излучения в исследуемой спектральной области, и минимальным показателем преломления.

С этой точки зрения среди изучаемых веществ, пожалуй, наиболее удобным объектом для применения методики пропускания является высокодисперсный кремнезем — аэросил, который в зависимости от величины удельной поверхности характеризуется размером частиц в диапазоне примерно от 5 и до 300 нм и показателем преломления, соответствующим показателю преломления плавленого кварца — 1,46. Поэтому спектр пропускания образцов аэросила может быть получен по методике пропускания самым простым способом — путем помещения сплошным слоем навески между прозрачными в ИК области пластинами, например CaF_2 или кремния. Следует только учитывать, что при исследовании в спектральной области $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ поглощения функциональных групп на поверхности и в спектральной области 1100 см^{-1} поглощения остовом аэросила используемая навеска должна быть различной.

Так, с учетом относительно меньшего количества функциональных групп навеску следует выбирать наибольшую. Ее величина подбирается опытным путем таким образом, чтобы интенсивность полос в спектре была в диапазоне наименьшей спектрофотометрической ошибки ИК спектрометра и соответст-

вовала оптической плотности равной 0,3–0,8. Такой навеской для образцов аэросила А-175 в случае использования окон из CaF_2 является навеска примерно 20 мг/см². Отнесение величины навески к величине площади необходимо для того, чтобы обозначить площадь, которую она должна занимать на поверхности прозрачной пластины. Она равна площади светового пучка в точке его фокусировки в кюветном отделении спектрометра, в которую в держателе должны быть помещены 2 прозрачные пластины с зажатым между ними исследуемым образцом. Что касается навески аэросила, необходимой для получения спектров в области полос поглощения остовом, то она выбирается равной 2–5 мг/см².

При исследовании спектров пропускания функциональных групп и адсорбированных на поверхности аэросила молекул используют и другую методику — прессования из аэросила прозрачных таблеток. За счет прессования создается единое пористое твердое тело, характеризующееся наименьшим уровнем рассеяния на границах раздела отдельных частиц. Получаемая таким образом таблетка для рекомендуемой навески аэросила, равной 10–15 мг/см², механически прочна и может быть без использования дополнительных прозрачных пластин помещена в держателе в кюветном отделении спектрометра. Несмотря на очевидные преимущества последней методики, следует отметить и один ее существенный недостаток, заключающийся в создании внутри спрессованного вещества на границе раздела отдельных глобул зон, не доступных для реагирующих с образцом молекул. К сожалению, механическая прочность таблеток, спрессованных на основе аэросила с навеской, необходимой для регистрации спектров пропускания в области полос поглощения остова, небольшая, что ограничивает применение рассматриваемой методики.

Поэтому для получения спектров пропускания в данной спектральной области, как правило, образец перед регистрацией запрессовывают в инертный, прозрачный в требуемой спектральной области материал, имеющий показатель преломления, близкий к показателю преломления анализируемого вещества. Для оксидов, характеризующихся в области прозрачности показателем преломления, не превышающим 2, в качестве такого вещества выступает, как правило, KBr, а для веществ с большим показателем — CsJ или AgCl. Сама методика запрессовки

хорошо отработана и подробно изложена, например, в монографиях Л. Литтла, а также В.И. Лыгина и А.В. Киселева [4, 5].

При регистрации спектров пропускания дисперсных веществ с высоким уровнем рассеяния света существует и другой способ увеличения уровня полезного сигнала, в котором учитывается избыточная освещенность образца пучком ИК излучения в точке его фокусировки. Эта освещенность для спектрофотометров с монохроматором, как следует из рис. 4.11, из-за малого, особенно в коротковолновом диапазоне, по отношению к размеру образца размера щели во много раз превышает освещенность щели спектрофотометра.

Поэтому для увеличения освещенности плоскости входного окна интерферометра или щели монохроматора (при регистрации спектров на дисперсионных спектрофотометрах) достаточно сфокусировать, например, с помощью линзы, излучение в плоскости образца. Тогда возрастет интенсивность диффузно рассеянного образцом света и соответственно той его части, которая попадет в угловую апертуру прибора. Как показывает опыт, применение линзы, уменьшающей размер источника излучения в точке его фокусировки на образец в 2–3 раза, дает возможность увеличить освещенность щели в спектральной области полос поглощения функциональных групп до 2 раз [6].

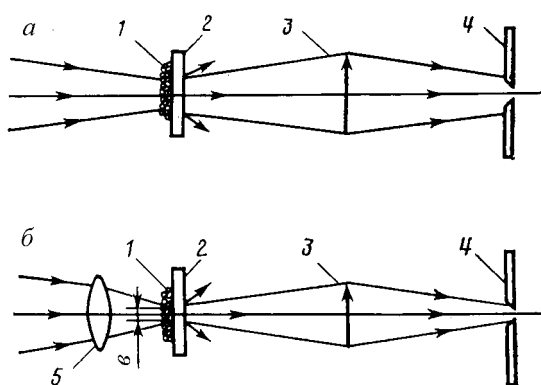


Рис. 4.11. Модель прохождения пучка излучения через исследуемый образец дисперсного вещества при регистрации спектра по стандартной методике (а) и с дополнительной фокусировкой (б).

1 — исследуемое дисперсное вещество; 2 — прозрачная в ИК области пластина; 3 — фокусирующая

оптика; 4 — входное окно интерферометра или щель монохроматора; 5 — фокусирующая линза, изготовленная из прозрачного в ИК области материала, например CaF_2 .

Например, на спектрофотометре с монохроматором удается без применения прессования образца получить высококонтрастный спектр силикагеля в области полос поглощения воды и водородсодержащих функциональных групп (рис. 4.12). При этом навеска силикагеля может быть равна навеске, необходимой для получения ИК спектров пропускания в низкочастотной области поглощения остовом силикагеля. Данное обстоятельство открывает перед ИК спектроскопией новые возможности исследования *in situ* и на одном образце актов адсорбции молекул, в частности адсорбции молекул TiCl_4 и H_2O в процессе проведения реакций молекулярного наслаивания.

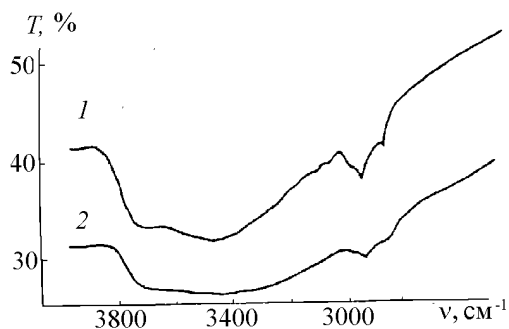


Рис. 4.12. ИК спектры образца силикагеля марки ШСК, полученные при фокусировке излучения (1) и без нее (2).

Как установлено [7], при регистрации спектров по методике пропускания удается получить спектр поглощения в области $1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ и выделить в нем полосы, относящиеся к Si-O-Ti и Ti-O-Ti связям, а при регистрации спектров по методике диффузного пропускания с использованием оптической схемы, изображенной на рис. 4.20, — спектр диффузного пропускания в области полос поглощения Si-OH и Ti-OH групп, возникающих на поверхности при обработке образца парами воды (рис. 4.13).

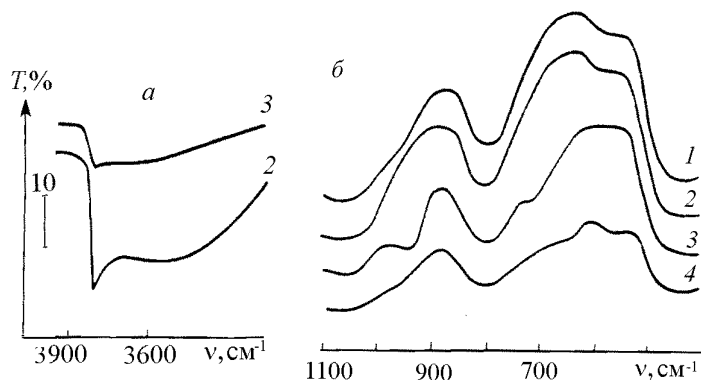


Рис. 4.13. ИК спектры диффузного пропускания (а) и пропускания (б) силикагеля ШСК. 1 — исходный образец; 2 — после термообработки при 200°C в потоке сухого воздуха; 3 — образец 2 после обработки парами TiCl_4 и удаления их избытка; 4 — образец 3 после обработки парами H_2O и удаления их избытка.

Следует отметить, что одним из недостатков отмеченных методик причину которого можно понять из рис. 3.30, является требование сплошности нанесенного на поверхность прозрачной пластины изучаемого дисперсного вещества, поскольку в противном случае при прохождении излучения через него на приемник спектрометра будет попадать компонента излучения, прошедшая мимо исследуемых частиц, и в конечном итоге приводить к искажению экспериментального спектра. Для его устранения поэтому была предложена специальная оптическая схема регистрации (рис. 4.14), основанная на фокусировке пучка излучения при боковой его подсветке. Экспериментально спектры в соответствии с этой схемой получают с помощью специальной приставки, состоящей из двух направляющих зеркал и одного фокусирующего.

Еще более простым является способ регистрации спектров диффузного пропускания, основанный на применении вместо плоскопараллельной прозрачной пластины клинообразной, изготовленной в соответствии с рекомендациями, изложенными в п. 3.7. Исследуемое вещество наносят на клин седиментацией из легко летучего растворителя, например этилового спирта или ацетона, или путем поджима в специальном держателе между плоскопараллельной и клинообразной пластинами, так, как показано на рис. 4.15.

Рис. 4.14. Оптическая схема приставки для регистрации ИК спектров диффузного пропускания при боковом освещении исследуемого образца.

1 — образец; 2,3 — направляющее и фокусирующее зеркала соответственно.

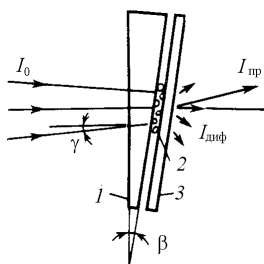
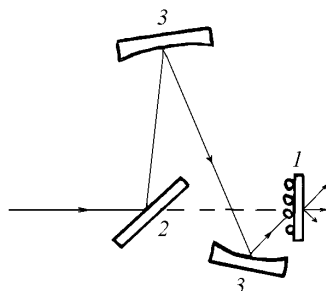


Рис. 4.15. Кювета для регистрации спектров диффузного пропускания дисперсных твердых веществ.

1 — клинообразная пластина, изготовленная из ZnSe; 2 — исследуемое вещество; 3 — плоскопараллельная пластина, изготовленная соответственно из KBr.

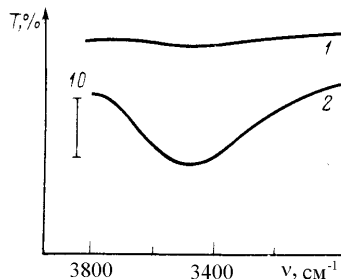


Рис. 4.16. ИК спектр пропускания (1) и диффузного пропускания (2) силикагеля ШСК.

В качестве примера применения методики регистрации с помощью данной кюветы спектров диффузного пропускания приведем спектры силикагеля ШСК (рис. 4.16). В этих спектрах обращает на себя внимание более интенсивная полоса поглощения в области наибольшего рассеяния света образцом — $4000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ для спектров диффузного пропускания по сравнению со спектрами, полученными по методике пропускания.

Наряду с возможностью получения сравнительно контрастных спектров диффузного пропускания в данной спектральной области удастся зарегистрировать также информативный спектр и в области наиболее интенсивных полос поглощения веществ, а именно в области $1200\text{--}400\text{ см}^{-1}$. В этом отношении предлагаемая методика регистрации спектров обладает несомненным преимуществом перед методикой регистрации спектров диффузного отражения, для которой, как известно из п. 3.7, не удастся получить спектр поглощения вещества в области наиболее интенсивных полос поглощения. Как уже отмечалось, для этой спектральной области в спектрах диффузного отражения наблюдается спектр с полосами, аналогичными спектру отражения исследуемого вещества. Для получения спектра поглощения исследуемое вещество приходится смешивать с прозрачным в ИК области материалом, например KBr. Тогда интенсивность компоненты, отраженной от границы раздела воздух–дисперсное вещество, резко уменьшается, и основной вклад в спектр вносит компонента, многократно диффузно рассеянная веществом и прозрачной средой. Но применение такой методики оказывается невозможным при исследовании *in situ* адсорбции на поверхности дисперсного вещества, например в процессе прогрева его в термовакуумной кювете или при помещении в раствор, поскольку прозрачная иммерсионная среда будет также участвовать во взаимодействии.

Очевидно, что определенные возможности методика регистрации спектров диффузного пропускания открывает и при исследовании нанослоев на поверхности дисперсных твердых веществ, находящихся в жидкости. Для этого кювету с исследуемым веществом, изображенную на рис. 4.15, заполняют данной жидкостью. Из анализа распространения пучка излучения в кювете можно предположить, что наибольший эффект ее применения будет получен при изучении границы раздела жидкости

с дисперсным веществом с высоким показателем преломления, например с халькогенидами тяжелых металлов, кремния, германия и др. Для этих объектов, несмотря на помещение их в жидкость, скачок показателя преломления на границе раздела жидкость–твердое тело будет порядка единицы и более, поэтому интенсивность диффузно рассеянного света будет сравнительно высокой, а значит, высоким будет и уровень регистрируемого спектрометром сигнала.

Кроме изложения основ методик пропускания и диффузного пропускания кратко коснемся методических аспектов регистрации и спектров диффузного отражения дисперсных веществ. Теоретическое обоснование данной методики дано в п. 3.5. Согласно изложенным представлениям спектр диффузно рассеянного дисперсным веществом излучения аналогичен спектру его пропускания, поскольку при диффузном рассеянии наблюдается многократное прохождение излучения в поверхностном слое через частицы вещества и рассеяние ими. Однако, если вещество имеет в данном спектральном диапазоне интенсивные полосы поглощения, например как силикагель в диапазоне $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, то диффузно рассеянной компонентой являются наряду с прошедшей через частицу компонентой и отраженная от границы раздела окружающая среда – частица силикагеля. Потому, как уже отмечалось, спектр диффузно рассеянного в этой области излучения есть суммарный спектр нескольких компонент и не имеет характеристичных полос, с помощью которых может быть выполнена его интерпретация.

Для регистрации спектров ДО применяют специальные приставки диффузного отражения. Самая простая конструкция показана на рис. 4.17а [8]. Согласно ее оптической схеме пучок ИК излучения с помощью зеркал 2, 3 фокусируется на стенке кюветы 1, заполненной исследуемым веществом, представляющей собой ампулу, изготовленную из кварцевого стекла. Далее он диффузно рассеивается веществом и частично попадает в угловую апертуру спектрометра. При этом компонента излучения, зеркально отразившаяся от поверхности стекла ампулы, из-за различных углов освещения и сбора диффузно рассеянного излучения в эту апертуру не попадает. Применение такой простой схемы дает возможность получить спектр в диффузно рассеянном излучении с общим фоном на уровне 10%, что вполне соответствует оптимальной с точки зрения интенсивности фоновому

сигнала области регистрации спектров даже на дисперсионных спектрофотометрах. Тем не менее, современные приставки диффузного отражения (рис. 4.17б) включают наряду с системой фокусировки излучения на образец и оптическую систему сбора рассеянного излучения, выполненную в виде полусферы.

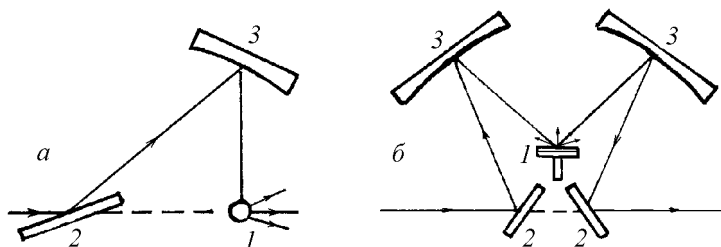


Рис. 4.17. Оптические схемы приставок для регистрации спектров диффузного отражения дисперсных твердых веществ с одним фокусирующим зеркалом (а) и с фокусирующим и перефокусирующим зеркалами (б).

Объяснение в тексте.

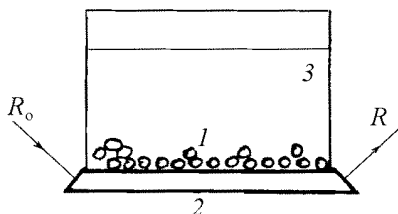
Как уже отмечалось, другой методикой регистрации спектров нанослоев на поверхности дисперсных веществ является методика НПВО и МНПВО. В соответствии с ней дисперсное вещество приводится за счет механического поджима в оптический контакт с элементом внутреннего отражения. Оптическая схема приставки, которая используется в этом случае, почти не отличается от оптической схемы одной из приставок, в частности, изображенных на рис. 4.8. Отличие состоит только в конструкции держателя элемента, который должен содержать направляющие пластины и регулировочный винт, вращением которого достигается плотный поджим к элементу изучаемого дисперсного вещества. Плотный поджим необходим для увеличения доли частиц, взаимодействующих с ИК излучением на границе раздела элемент–исследуемое вещество, и является необходимым условием для получения спектров на дисперсионных спектрофотометрах. В то же время при регистрации спектров на ИК-Фурье-спектрометрах контрастный спектр за счет режима многократного сканирования может быть получен и при

простом нанесении вещества на элемент, например путем седиментации из легколетучего растворителя.

К недостатку рассмотренной схемы регистрации спектров безусловно следует отнести ее некоторую сложность, связанную с необходимостью применения специальных приставок и элементов МНПВО. Данное усложнение, как нам кажется, может быть оправдано только при исследовании нанослоев на поверхности дисперсных веществ, помещенных в жидкость, когда в соответствии с оптической схемой, показанной на рис. 4.18, может быть проведена регистрация спектра *in situ*. Исследуемое дисперсное вещество в соответствии с этой схемой засыпается в кювету, в качестве нижней стенки которой используется пластина МНПВО.

Рис. 4.18. Кювета для регистрации спектров МНПВО дисперсных веществ, помещенных в жидкость.

1 — исследуемое вещество; 2 — элемент МНПВО; 3 — кювета.



Затем в кювету заливается жидкость, проводится ее перемешивание и после осаждения дисперсного вещества на поверхности элемента МНПВО регистрация его спектра, который является фоновым. Далее в жидкости растворяют необходимый реагент, вновь перемешивают суспензию и проводят химическую реакцию, контролируя pH, температуру и другие параметры процесса. После осаждения дисперсного вещества на поверхность элемента вновь регистрируют его спектр и проводят вычитание из него фонового спектра, благодаря чему получают спектр соединений, образующихся в результате изучаемой химической реакции.

4.6. Устройство ИК микроскопа и методики получения ИК спектров микрообъектов. Одной из задач, которые существуют в практике спектроскопии, является задача получения спектров микрообъектов. Для получения спектров таких образцов используют специальные микроскопы с оптической схемой, интегрируемой со схемой спектрометра. Одна из схем таких микроскопов показана на рис. 4.19. Данный микроскоп устанавливается в кювет-

ном отделении спектрометра и состоит из системы направляющих зеркал 2, фокусирующего зеркала 3, держателя для образца 1 и монокуляра 4.

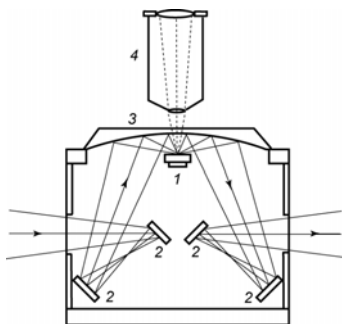


Рис. 4.19. Оптическая схема ИК микроскопа. 1 – столик, на который помещают исследуемое вещество, 2 – направляющие зеркала, 3 – фокусирующее зеркало, 4 – монокуляр.

На первом этапе получения спектра после помещения исследуемого вещества на столик держателя образца проводят его визуальное изучение с помощью монокуляра 4, который, как правило, задает 30-ти кратное увеличение. Затем, после выбора исследуемой области на образце, выполняют с помощью манипулятора держателя образца настройку оптической схемы микроскопа и добиваются максимального уровня регистрируемого фонового сигнала. Затем проводят пробную регистрацию спектров при числе сканирований около 20 и оценивают уровень шумов в спектре. Далее, по мере необходимости проводят повторную регистрацию спектра при большем, вплоть до нескольких сотен числе сканирований.

При выборе условий получения спектров с помощью микроскопа следует учитывать несколько физических эффектов. Во-первых, стремление получить спектр от зоны образца с наименьшей площадью приводит к уменьшению полезного сигнала и соотношения сигнал/шум. И, во-вторых, что особенно важно при размерах исследуемых образцов в несколько микрон, в ИК области при длинах волн излучения в 2-25 мкм могут наблюдаться эффекты дифракции излучения и за счет этого существует предел разрешающей способности ИК-микроскопов. Напомним, что пространственное разрешение в оптике оценивают как минимальную дистанцию r между двумя точками на дифракционной картине, которые можно разрешить и которую определяют из соотношения $r = 0,61\lambda/n_1\cos\theta$. Где λ это длина волны излучения, n_1 – показатель преломления среды, а θ – угол сходимости излучения. Из этого соотношения следует, что разрешение уменьшается с увеличением длины волны и по определению в ИК области является меньшим, чем в видимой.

Последнее обстоятельство существенно снижает возможности ИК-микроскопов при исследовании микро- и нанообъектов. Опыт показывает, что в средней ИК области реальным является получение спектров с разрешением равным, например 10×10 мкм.

Тем не менее, существуют способы повышения пространственного разрешения при регистрации ИК спектров, и они рассмотрены в п. 4.7.

4.7. Оптические схемы получения ИК спектров наноразмерных материалов с разрешением, превышающим дифракционный предел. К числу методик, которые позволяют получить спектры наноразмерных объектов относятся методики ближнее-полевой оптической микроскопии и атомно-силовой микроскопии с функцией регистрации ИК спектров.

В методике ближнее-полевой микроскопии спектр получают не для компоненты излучения, отразившейся от исследуемого образца (рис. 4.20а), а для компоненты, отразившейся от образца и выделенной из общего фона специальным зондом (рис. 4.20б) [9, 10]. Данный зонд представляет собой оптическое волокно, изготовленное из прозрачного в исследуемой ИК области материала, например халькогенидного стекла с диапазоном прозрачности 3-11 мкм, которое имеет на конце острие – входное окно для ИК-излучения с диаметром около 50 нм. Именно размер данного окна и определяет разрешение при регистрации спектров. На поверхность этого острия нанесен слой высокоотражающего металла, причем так, чтобы свободным от металла, а значит прозрачным для ИК-излучения, было “входное окно” этого острия.

При получении спектра заданной области образца острие зонда с помощью управляемых пьезоэлектрическими двигателями манипуляторов помещается над поверхностью исследуемого образца на расстоянии несколько десятков нанометров и далее производится регистрация спектра для излучения, которое отразилось от данной локальной области образца. Подобная схема фактически дает возможность получения спектра в ближнем поле на поверхности образца и это определило название метода как ближне-полевая микроскопия. Затем острие прецизионно перемещается и производится регистрация спектра в следующей точке. Другими словами, удается провести регист-

рацию спектров во многих точках на поверхности образца и достичь режима так называемой сканирующей микроскопии и спектроскопии. По англо-язычной терминологии данный подход при получении спектров характеризуется как Scanning Near Optical Microscopy (SNOM).

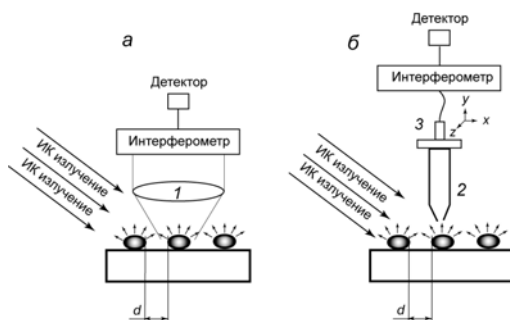


Рис. 4.20. Схемы, поясняющие принципы работы ИК микроскопа (а) и ближнеполевого ИК микроскопа (б). 1 – фокусирующая оптика, 2 – оптическое волокно-зонд с острием, имеющим входную апертуру равную 50 нм, 3 – пьезоэлектрический манипулятор для прецизионного перемещения зонда.

Поскольку интенсивность пучка излучения существенно до 10^6 раз понижается входной апертурой острия волокна, то в качестве источника ИК-излучения для получения таких спектров используют инфракрасные лазеры, например перестраиваемый в диапазоне 2,1-9,8 мкм импульсный лазер на свободных электронах с мощностью до 11 W.

Получаемый по изображенной на рис. 4.20б схеме спектр является, по существу, спектром отражения исследуемого материала и поэтому имеет ограничения при интерпретации. С этой точки зрения более предпочтительной оказывается схема получения спектров, при которой исследуемое вещество наносится на поверхность призмы НПВО и его освещение проводится изнутри призмы лазером при угле падения света большим, чем критический. Как известно, при таком эксперименте на поверхности элемента НПВО возникает затухающая электромагнитная волна, которая также взаимодействует с исследуемым веществом. Если в поле этой волны поместить оптическое волокно с входной апертурой, например 50 нм, то волна далее будет распространяться по волокну и это даст возможность получить спектр этого излучения в выбранной локальной точке образца. Причем такой спектр уже будет спектром пропускания образца, а значит, его можно однозначно интерпретировать.

В 1985 году был предложен способ [11], который обеспечивает еще большее разрешение. Этот способ основан на получении спектра локальной области образца, которая образуется под металлической иглой зондового атомно-силового микроскопа (рис. 4.21). При освещении такой иглы инфракрасным лазером в металле возбуждаются плазмоны, которые генерируют на поверхности металла переменное электрическое поле, имеющее наибольшую напряженность в районе острия иглы. Данное острие выполняет функцию своеобразной антенны, которая преобразует световую волну источника в высоко локальное и усиленное поле на поверхности образца. Эффект образования этого поля в какой-то мере близок эффекту образования локальных полей в атмосфере при разряде молнии между заряженными статическим электричеством облаками. Если в это поле на расстоянии z в несколько десятков нанометров поместить исследуемый образец, то это поле будет в локальной области острия, составляющей, как правило, около 10 нм, взаимодействовать с поверхностью образца и в спектре рассеянного излучения будет содержаться компонента, которая несет информацию об исследуемом веществе. Благодаря этому полю наведенные в исследуемом веществе дипольные моменты имеют сравнительно большую величину и поэтому именно в данной точке увеличивается вероятность взаимодействия исходного ИК излучения и исследуемого вещества, а значит, появляется возможность регистрации спектра именно в этой локальной области.

Прецизионное перемещение острия иглы по поверхности образца также как и в случае методики SNOM дает возможность выполнить сканирование по поверхности образца. С учетом того, что спектры получают в рассеянном образцом излучении, метод получил название scattering-type SNOM или s-SNOM.

Рис. 4.21. Схема, поясняющая взаимодействие ИК-излучения с поверхностью образца в зоне под металлическим острием зонда сканирующего микроскопа.



Однако, регистрируемый спектр также как и в эксперименте, показанной на рис. 4.20б, является спектром отражения. От этого недостатка свободна другая схема получения ИК спектров с разрешением выше дифракционного предела, показанная на рис. 4.22 [12]. Согласно этой схеме образец также помещают на поверхность элемента НПВО и освещают перестраиваемым и импульсным инфракрасным лазером. Импульсное лазерное излучение каждой из длин волн избирательно поглощается исследуемым веществом и это приводит к его избирательному частичному термическому расширению и, как следствие, к изменению геометрических размеров, которое фиксируется прецизионным атомно-силовым микроскопом (АСМ). В этой связи, метод получил название ИК-АСМ или в англо-язычной версии AFM-IR (Atomic Force Microscopy – InfraRed) или IRAFM. Естественно, что поглощение излучение и нагрев образца оказываются связанными только с коэффициентом поглощения образца, а значит, интерпретация таких спектров может быть проведена аналогично интерпретации спектров поглощения вещества.

Другим важным преимуществом такой схемы получения колебательных спектров является возможность выбора исследуемой локальной области образца на его АСМ изображении, полученном в режиме, когда облучение лазером отсутствует.

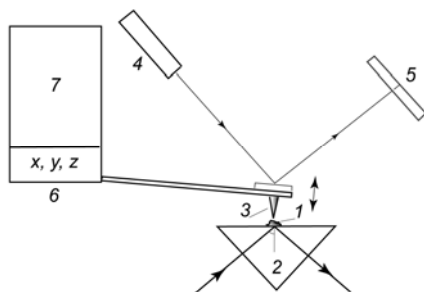


Рис. 4.22. Схема получения спектров от локальных областей образца по методике ИК-АСМ. 1- исследуемое вещество, 2 – призма НПВО, 3 – игла - зонд (кантилевер) атомно-силового микроскопа, 4 – лазер для детектирования перемещения кантилевера, 5 – детектор лазерного излучения, 6 – пьезоэлектрические двигатели кантилевера, 7 – регистрирующая система АСМ.

Вопросы для самоподготовки:

1. В чем заключаются преимущества ИК-Фурье спектрометра перед спектрофотометром с монохроматором?
2. Во сколько раз удастся повысить чувствительность при регистрации спектров многократного пропускания по сравнению с методикой однократного пропускания и МНПВО по сравнению с НПВО?
3. Какое число отражений при получении спектров отражения-поглощения нанослоев на поверхности металлов считается оптимальным и как оптимальное число отражений изменяется с уменьшением коэффициента отражения металла?
4. Поясните роль инертных прозрачных дисперсных веществ, которые используют для разбавления навески исследуемого вещества при получении спектров пропускания и диффузного отражения.
5. Какие дисперсные вещества наиболее эффективно исследовать по методике диффузного пропускания?
6. С каким разрешением могут быть получены ИК спектры исследуемых веществ с использованием ИК микроскопа и ближнеполевого ИК микроскопа?
7. Какие физические эффекты лежат в основе работы сканирующего зондового микроскопа с функцией регистрации ИК излучения, рассеянного металлическим зондом?
8. Как следует интерпретировать спектры, полученные по методике ИК-АСМ?

Список литературы для главы 4.

1. Толстой В.П., Богданова Л.П., Алесковский В.Б. // ДАН СССР. 1986. № 4. С. 913-916.
2. Золотарев В.М. // Оптико-механическая промышленность. 1988. № 8. С. 50.
3. Chernyschova I.V., Tolstoy V.P. // Appl. Spectroscopy. 1995. V. 49. P.665-671.
4. Литтл Л. / Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир. 1969. 514 с.
5. Киселев А.В., Лыгин В.И. / Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука. 1972. 459 с.
6. Толстой В.П. // Приборы и Техн. Экспер. 1989. № 3. С. 214-215.
7. Малков А.А., Малыгин А.А., Толстой В.П. и др. // Журн. прикл. химии. 1989. № 2. С. 341-344.

8. Боровков В.Ю., Казанский В.К. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. С.1374–1380.
9. Pohl D. W., Denk W., and Lanz M. // Applied Physics Letters. 1984. V. 44. P. 651–653.
10. Lewis A., Isaacson M., Harootunian A., and Muray A. // Ultramicroscopy. 1984. V. 13. P. 227–231.
11. Wessel J. // Journal of the Optical Society of America. B-optical Physics. 1985. V. 2. P. 1538–1541.
12. Dazzi A., Prazeres R., Glotin E., and Ortega J. M. // Opt. Lett. 2005. V. 30. P. 2388.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Итак, в соответствии с рекомендациями, изложенными в главе 3, для каждого из наноматериалов могут быть определены условия регистрации наиболее контрастных спектров. Рассмотрим теперь более подробно способы их интерпретации, т.е. получения из спектров информации о микрохарактеристиках изучаемых слоев. В общем случае это представляет собой не простую задачу, поскольку, с одной стороны, оптические свойства наноразмерных и блочных материалов одинакового состава существенно различаются, а с другой, — регистрация спектров в условиях наибольшей контрастности, с применением наклонных углов падения и поляризованного излучения приводит к изменению формы и интенсивностей полос поглощения. К числу других эффектов, которые необходимо учитывать при интерпретации, очевидно, следует отнести и выявление в экспериментальных спектрах эффектов, связанных с влиянием оптических свойств подложки, в том числе и их градиента. Именно эти проблемы и будут рассмотрены далее по тексту.

5.1. Изменение формы полос в ИК спектрах отражения-поглощения, пропускания и НПВО в зависимости от угла падения, направления поляризации излучения и толщины исследуемого слоя. Как уже неоднократно отмечалось, одним из условий регистрации высококонтрастных спектров нанослоев является использование наклонных углов падения и поляризованного излучения. Однако это создает определенные трудности при интерпретации экспериментальных спектров. Как показывает опыт, при регистрации спектров при наклонных углах падения изменяются не только полуширина и интенсивность полосы, но и положение ее максимума.

Изучим эти эффекты более подробно. В качестве примера возьмем спектры слоев SiO_2 как сравнительно сильно поглощающего вещества и спектры слоя органического вещества в области полос поглощения C-H групп, которое можно отнести к слабо поглощающему. Дисперсия оптических постоянных SiO_2 показана на рис. 5.1,а, а расчетные спектры, полученные по уравнениям (1.35) для *s*- и *p*-поляризованного излучения и угла

падения $\varphi = 0-60^\circ$, — на рис. 5.1,б. Из сопоставления спектров слоев со спектром дисперсии оптических постоянных следует, что в спектре пропускания данных слоев, полученных в s -поляризованном излучении при всех углах падения и p -поляризованном при $\varphi = 0^\circ$, находящихся на поверхности прозрачной подложки, максимум полосы поглощения соответствует максимуму коэффициента поглощения k_2 или, иначе, с учетом представлений, изложенных в п. 1.3, частоте поперечного колебания вещества слоя. Отмеченное соответствие, как установлено из вычислений (на рис. 5.1 результаты их не показаны), является справедливым и для слабо поглощающих слоев и широко используется в практике спектроскопии при интерпретации спектров пропускания, которая проводится, напомним, путем сравнения частот максимумов с табличными значениями частот поперечных колебаний.

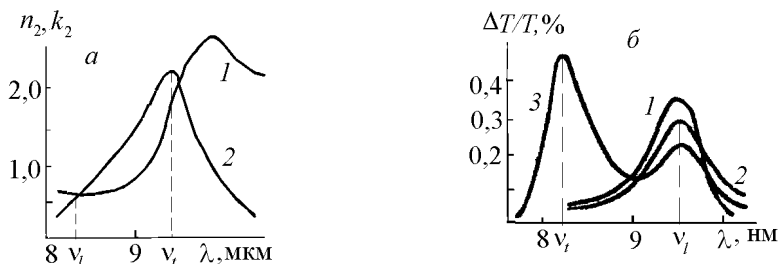


Рис. 5.1. Дисперсия оптических постоянных SiO_2 (а) и расчетные спектры пропускания слоя SiO_2 (б), вычисленные для s - (1,2) и p - (3) поляризованного излучения при различных углах падения излучения ($d = 1$ нм, $n_3 = 3,42$). 1,3 — $\varphi = 60^\circ$; 2 — $\varphi = 0^\circ$.

Однако для p -поляризованного излучения в спектрах сильно поглощающего слоя с увеличением угла падения наблюдаются существенные изменения. Как следует из рис. 5.1, в спектрах, полученных при $\varphi > 0^\circ$, наряду с полосой поглощения при частоте поперечного колебания с высокочастотной стороны появляется новая дополнительная полоса, интенсивность которой увеличивается с возрастанием угла падения. Характерно, что подобное явление не обнаруживается для слабо поглощающих веществ. Положение данной полосы соответствует максимуму

так называемой функции диэлектрических потерь вещества слоя и лежит на кривой дисперсии оптических постоянных слоя при частоте равенства значений n_2 и k_2 со стороны высоких частот. Напомним, что эта частота близка частоте продольного колебания вещества слоя.

Экспериментально эффект появления новых полос в спектрах, зарегистрированных в p -поляризованном излучении, впервые наблюдал Д. Берреман [1], показавший на примере LiF соответствие максимума поглощения в спектре, полученном в p -поляризованном излучении и при наклонных углах падения, частоте продольного колебания вещества слоя. Для объяснения данного эффекта воспользуемся простой моделью, в которой рассмотрены закономерности колебаний атомов в кубическом кристалле, представленном в форме бесконечной плоскопараллельной пластины с толщиной, меньшей длины волны излучения, но во много раз превосходящей величину постоянной решетки данного кристалла. Пусть в этой пластине вдоль нее распространяется поперечная поляризационная волна с волновым вектором, параллельным поверхности пластины. Под действием электрического поля этой волны в достаточно больших областях пластины положительные ионы сместятся к одной, а отрицательные ионы — к другой стороне пластины. Образовавшаяся на поверхности избыточная плотность зарядов будет создавать электрическое поле, направленное перпендикулярно плоскости пластины. Такое поле будет изменяться с частотой волны и действовать в каждый момент времени на ионы решетки в направлении, перпендикулярном их смещению из положения равновесия, и, таким образом, увеличивать упругую возвращающую силу, которая эквивалентна силе, действующей перпендикулярно фронту продольной волны такой же амплитуды, распространяющейся в бесконечном кристалле. Потому частота рассматриваемой поперечной волны в пластине будет совпадать с частотой продольной волны бесконечного кристалла.

При распространении поляризационной волны нормально к поверхности пластины дополнительной силы возникать не будет и частота окажется равной частоте поперечного колебания в бесконечном кристалле. Дополнительная сила будет отсутствовать также и при прохождении волны вдоль пластины, образованной слабо поглощающим в ИК области веществом, к которым, как уже отмечалось в п. 3.1, относятся вещества с непо-

лярными, ковалентными связями. При движении атомов в молекулах таких веществ, естественно, дополнительного электрического поля на поверхности пластины возникать не будет. Поэтому в спектре слоя органического вещества, полученного в поляризованном излучении и при наклонных углах падения, наблюдается только одна полоса поглощения с частотой при ν_t .

Более сложная картина в спектре слоя толщиной в несколько монослоев, полученного в поляризованном излучении, предсказана в работах Р. Раппина и Р. Фукса [2, 3] на основе микроскопической теории оптических свойств. В спектре такого слоя кроме полосы поглощения при частоте продольного колебания вещества слоя должны на частотах между продольными и поперечными колебаниями наблюдаться также несколько слабо интенсивных полос поглощения, соответствующих поглощению каждым из монослоев в общей структуре полислоя. Эффекты, подобные отмеченным на рис. 5.1, наблюдаются и в спектрах НПВО нанослоев. Напомним, что эти спектры, получаемые в соответствии с оптической схемой, изображенной на рис. 2.8, являются по своей сути спектрами поглощения, поскольку затухающая электромагнитная волна на границе раздела элемент НПВО–исследуемый слой–окружающая среда частично поглощается в слое на частотах k_2 слоя, отличных от 0. Для *s*-поляризованного излучения максимумы полос поглощения в данных спектрах будут по аналогии со спектрами пропускания соответствовать ν_t , а для *p*-поляризованного излучения данное соответствие будет наблюдаться только в спектрах слабо поглощающих веществ. Если слой является сравнительно сильно поглощающим, то для *p*-поляризованного излучения в спектрах НПВО подобно спектрам пропускания при углах падения излучения, отличных от 0, будут наблюдаться полосы поглощения как при ν_t , так и ν_l (рис. 5.2.), т.е. для рассмотренных на рис. 5.2 в качестве примера спектров слоев SiO_2 как при 1100 см^{-1} , так и при 1240 см^{-1} .

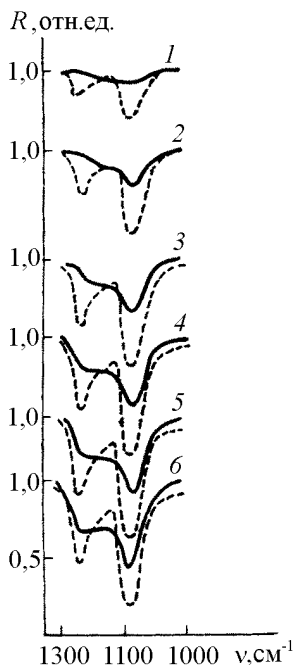


Рис. 5.2. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (штриховые) спектры МНПВО слоев SiO_2 на поверхности Ge, полученные для p -поляризованного излучения при $\varphi = 45^\circ$ и $N = 25$ [4]. $d = 2$ (1), 4 (2), 6 (3), 7 (4), 8 (5), и 9 (6) нм [4].

Что касается спектров отражения-поглощения, то, как показано в п. 3.2 и 3.3, интенсивности полос будут зависеть не только от угла падения и направления поляризации излучения, но и от оптических свойств подложки, на которой находится слой. Напомним, что в спектрах слоев на поверхности металлов, полученных в p -поляризованном излучении и при наклонных углах падения, наблюдается только одна полоса поглощения с максимумом при ν_t , поскольку полоса поглощения с максимумом при ν_t «гасится» электронами проводимости металла. В самом деле, при отражении световой волны от металла со слоем поглощать ее могут только диполи, ориентированные перпендикулярно поверхности металла, и именно они, как уже отмечалось, попадают в дополнительное электрическое поле, вызванное поляризацией вещества слоя световой волной. Электрическое поле диполей слоя, расположенных в плоскости поверхности металла, будет гаситься подвижными электронами проводимости металла, и такие диполи не будут взаимодействовать с электрическим полем световой волны.

Эффект исчезновения в спектрах отражения-поглощения сильно поглощающих слоев на поверхности металла полос с максимумом поглощения при ν_t может быть проиллюстрирован и расчетными спектрами, приведенными на рис. 5.3, полученными по уравнению (1.34) для двухслойной структуры на поверхности металла. Как видно из рис. 5.3, с увеличением толщины нижнего прозрачного слоя в спектре верхнего слоя наблюдаются появление и увеличение интенсивности полосы по-

глощения при 1100 см^{-1} вещества верхнего слоя, в данном случае для SiO_2 .

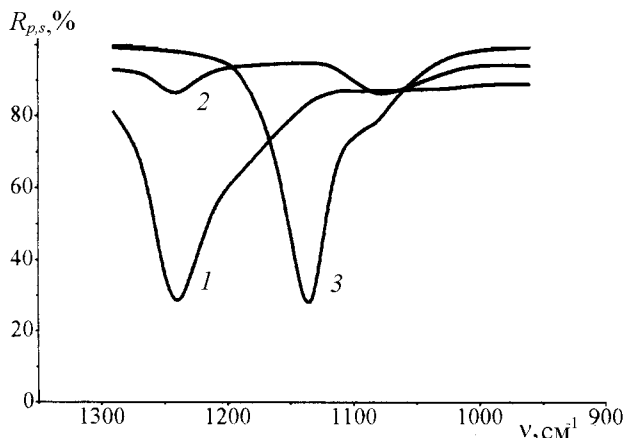


Рис. 5.3. ИК спектр отражения-поглощения двухзонного слоя $\text{SiO}_2\text{-Si}$ на поверхности Al , зарегистрированный в p -поляризованном излучении при $\varphi = 30^\circ$ ($d_1 = 1 \text{ мкм}$). 1 — $d_2 = 0$; 2 — $d_2 = 1 \text{ мкм}$; 3 — $d_2 = 3 \text{ мкм}$.

При частотах ν_i поглощение в спектре, зарегистрированном в p -поляризованном излучении, появляется и для однозонных, но сравнительно более толстых на уровне нескольких микронов слоев. Для подобных слоев роль нижнего слоя двухзонной системы, экранирующего диполи верхнего слоя от «тушения» электронами проводимости металла, выполняет часть самого слоя, близлежащая к поверхности металла.

Для слоев данной толщины в спектрах наблюдаются и другие эффекты. Так, например, установлено, что с увеличением толщины линейная зависимость фактора поглощения переходит в экспоненциальную и граница этого перехода зависит от угла падения излучения на металл. Очевидно, что при постоянном угле такой переход будет различным для разных коэффициентов поглощения вещества слоя, в том числе из-за дисперсии оптических постоянных в пределах одной полосы поглощения, для разных компонент одной полосы поглощения, и это может приводить к смещению максимума полосы и изменению ее формы.

Наиболее наглядно данный эффект показан в работе [5] на примере спектров отражения-поглощения слоев LiF разной толщины (рис. 5.4).

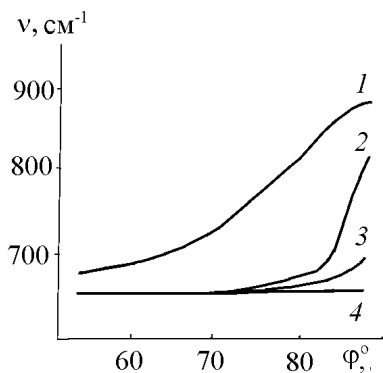


Рис. 5.4. Изменение максимума полосы поглощения в спектре отражения-поглощения слоя LiF на поверхности Al в зависимости от угла падения φ излучения ($d_{\text{LiF}} = 1,0$ (1), 0,1 (2), 0,01 (3), 0,001 мкм (4)).

Как следует из этого рисунка, с ростом толщины слоя для больших углов падения происходит изменение частоты максимума полосы поглощения. Для сверхтонких слоев оно может не учитываться.

Более сложная картина наблюдается в спектрах отражения-поглощения слоев на поверхности прозрачных, полупроводниковых или диэлектрических подложек (рис. 5.5).

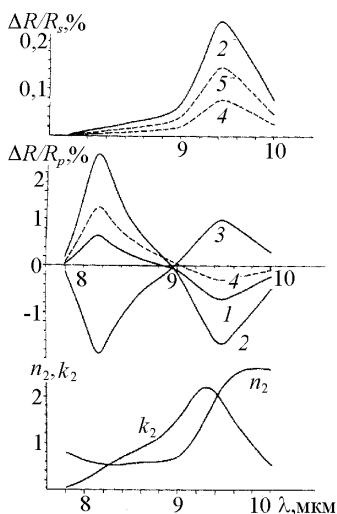


Рис. 5.5. Расчетные спектры факторов поглощения слоя SiO_2 ($d = 1$ нм) для s - и p -поляризованного излучения. $n_3 = 2,38$ (1–3) и 4,0 (4,5); $\varphi = 45$ (1), 60 (2,4), 75 (3) и 15° (5).

В спектрах этих слоев, полученных в поляризованном излучении, в зависимости от угла падения и направления поляризации излучения в пределах одной полосы можно выделить как максимумы, так и минимумы интенсивностей. Анализируя спектры путем сравнения их с дисперсией оптических постоянных слоя, можно сделать вывод, что положение этих максимумов и минимумов также вполне

характеристично. Так, минимум отражения лежит вблизи частоты ν_l вещества слоя, а максимум отражения — вблизи ν_t . Таким образом, интерпретацию данных спектров также можно проводить путем их сравнения с таблицами частот ν_t и ν_l .

5.2. Взаимосвязь формы полос в ИК спектрах пропускания, отражения, НПВО и отражения-поглощения нанослоев с параметрами эффективного осциллятора, характеризующего оптические свойства вещества нанослоя. Напомним, что в соответствии с моделью гармонического осциллятора, изложенной в п. 1.2, оптические свойства вещества слоя могут быть охарактеризованы параметрами осциллятора, к которым относят его частоту ν_0 , затухание γ и силу S . Данные величины связаны с диэлектрической проницаемостью или, другими словами, с оптическими постоянными слоя через дисперсионное соотношение (1.10). В свою очередь, оптические постоянные входят в уравнения Френеля и определяют интенсивности полос в спектре. Так как для каждой из методик уравнение Френеля решается для своих граничных условий, то очевидно, что для каждой из них должна существовать своя особая взаимосвязь между параметрами эффективного осциллятора и формой полос в спектрах. Попытаемся выяснить эту взаимосвязь, поскольку, зная ее, можно выполнить предварительную интерпретацию экспериментального спектра.

В спектре пропускания слоя на поверхности прозрачной подложки, полученном при $\varphi = 0^\circ$, как следует из соотношения (1.35), интенсивность полосы поглощения будет определяться в основном коэффициентом поглощения k вещества слоя и его толщиной, а значения показателя преломления слоя не будут оказывать большого влияния. Напомним, что частота максимума k совпадает с частотой ν_t , и поэтому изменения k будут приводить к изменению частоты максимума полосы поглощения в экспериментальном спектре. Другими существенными моментами, являются равенство γ полуширине полосы поглощения и пропорциональная зависимость между силой осциллятора и интегральной интенсивностью полосы, благодаря чему эти значения могут быть легко определены из спектра. Для такого определения весьма важно также и то, что изменение γ при постоянной S не приводит к изменению интегральной интенсивности.

Аналогичная взаимосвязь наблюдается в спектрах пропускания и НПВО, полученных и при углах падения φ , отличных от 0° , и в s -поляризованном излучении. Это становится понятным, если учесть, что спектр НПВО является по сути спектром поглощения исследуемого вещества (см. п. 3.5), и при углах падения света, отличных от 0° , в s -поляризованном излучении вектор электрического поля световой волны лежит в плоскости слоя.

Менее очевидная взаимосвязь между анализируемыми величинами существует в ИК спектре отражения. Прежде всего отметим, что такой спектр может быть получен только для объемного изучаемого вещества, когда существует только одна граница раздела окружающая среда–образец. Для нанослоя, находящегося на поверхности подложки, как следует из рис. 1.6, спектр отражения есть по сути спектр отражения-поглощения, хотя и можно считать, что вклад от прозрачной подложки может быть на уровне фонового сигнала. В соответствии с уравнением (1.24), положение полос в спектре отражения при $\varphi = 0^\circ$ зависит не только от значения k , но и от n . А это значит, что максимум отражения в спектре не будет совпадать с максимумом k , т.е. с ν_t , и интегральная интенсивность полосы отражения будет зависеть от величины γ . Именно вследствие этого спектры отражения не столь информативны при качественном анализе веществ, как спектры пропускания, и не находят широкого применения в аналитической практике.

Остановимся теперь на взаимосвязи значений параметров осциллятора и формы полос в спектрах пропускания, НПВО и отражения-поглощения, полученных при φ не равных 0° и в p -поляризованном излучении. Наиболее наглядно данная взаимосвязь может быть продемонстрирована на примере анализа изменения формы полосы в расчетных спектрах отражения-поглощения слоя на поверхности металла в зависимости от значений ν_0 , γ и S (рис. 5.6 и 5.7).

В соответствии с результатами рис. 5.7 с увеличением S наблюдается наряду с возрастанием интенсивности полосы поглощения и смещение максимума поглощения в сторону высоких частот, при этом изменение полуширины полосы не происходит. Увеличение γ при постоянной S приводит к уменьшению пиковой интенсивности полосы без изменения ее интегральной

интенсивности и увеличению полуширины полосы, но положение максимума остается постоянным. Характерно, что данные

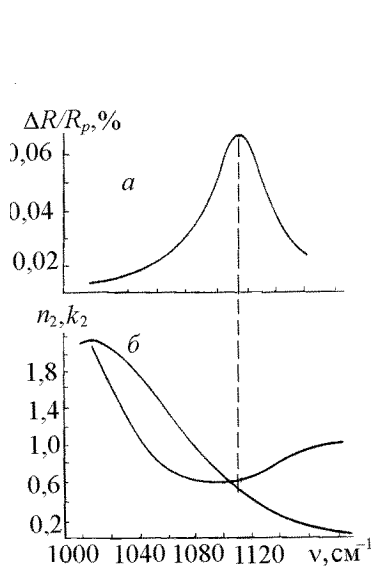


Рис. 5.6. Расчетный спектр отражения-поглощения (а) и дисперсия оптических постоянных слоя SiO_2 (б) ($n_3 = 15$, $k_3 = 60$, $\varphi = 75^\circ$, $d = 4 \text{ nm}$).

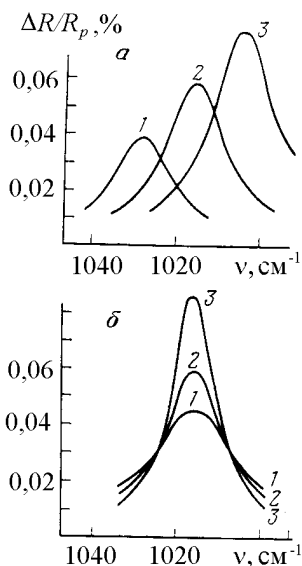


Рис. 5.7. Изменение формы полосы поглощения в расчетном спектре отражения-поглощения гипотетического слоя на поверхности металла ($n_3 = 15$, $k_3 = 60$, $\varphi = 75^\circ$, $\epsilon_\infty = 2.5$, $\nu_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$). а - $\gamma = 0.06$, $S = 0.4$ (1), 0.6 (2), 0.8 (3); б - $S = 0.6$, $\gamma = 0.08$ (1), 0.06 (2), 0.04 (3).

особенности наблюдаются только для сравнительно сильно поглощающих веществ, например оксидов в области наиболее интенсивных полос поглощения. Как следует из вычислений (на рис. 5.7 не показаны) изменения формы полосы для слабо поглощающих веществ аналогичны изменениям, характерным для спектров пропускания и НПВО, полученным при $\varphi = 0^\circ$.

Таким образом, при интерпретации экспериментальных спектров нанослоев следует учитывать способ регистрации спектра, условия его регистрации, в основном угол падения и направление поляризации излучения, и степень поглощения излучения в слое.

5.3. Изменение формы полос в ИК спектрах отражения-поглощения в зависимости от оптических свойств подложки. Изменение формы полос в ИК спектрах отражения-поглощения в зависимости от оптических свойств подложки может быть проанализировано путем из сравнения расчетных спектров отражения-поглощения, полученных с использованием соотношения (1.34) для широкого круга слоев и подложек. В качестве примера слабо поглощающего вещества можно взять слои адсорбированной воды и получить их расчетные спектры для ряда подложек, среди которых кварц, оксид алюминия, селенид цинка, кремний и германий. Вычисления факторов поглощения для данных слоев следует выполнять для каждой из подложек при углах падения излучения, определенных из соотношения $\varphi = \arctg n_3 - 3^\circ$, поскольку, как было показано в п. 3.3, именно для этих углов и p -поляризованного излучения в спектрах наблюдаются наибольшие значения факторов поглощения ИК излучения в исследуемом слое.

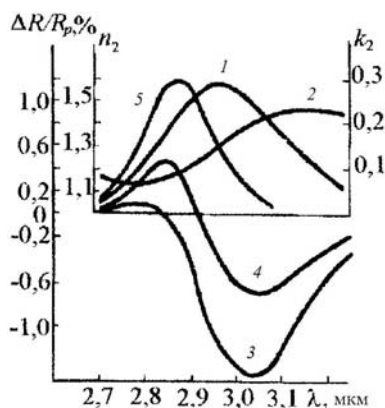


Рис. 5.8. Дисперсия оптических постоянных воды (1,2) и расчетные спектры отражения-поглощения слоя воды толщиной 1 нм (3–5), полученные в p -поляризованном излучении для различных подложек.

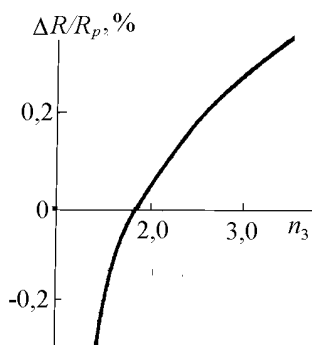
3 — кварц, $n_3 = 1,46$, $\varphi = 52^\circ$; 4 — корунд, $n_3 = 1,7$, $\varphi = 56^\circ$; 5 — селенид цинка, $n_3 = 2,38$, $\varphi = 64^\circ$.

Расчетные спектры приведены на рис. 5.8, из которого можно заметить, что для подложек с наименьшими показателями преломления значения факторов отрицательны, а это значит, что коэффициент

отражения R в максимуме полосы для подложки со слоем больше, чем коэффициент отражения R_0 чистой подложки. В этом случае спектр отражения-поглощения слоя аналогичен спектру отражения жидкой воды, полученному для той же поляризации и при тех же углах падения. Расчетным путем установлено также, что для данных подложек форма полосы в спектре отражения-поглощения сохраняется для широкого круга углов падения излучения. В спектрах же слоев на поверхности подложек с высоким показателем преломления величины факторов положительны, и полученный спектр оказывается аналогичен спектру поглощения воды, полученному по методике пропускания. Что касается спектров слоев воды на поверхности подложек с промежуточным значением показателя преломления в диапазоне 1,7–2,0, то, как следует из рис. 5.8, для них в спектре можно выделить два «плеча», одно из которых имеет отрицательный фактор, а другое — положительный.

Влияние показателя преломления подложки на форму полосы в спектре отражения-поглощения удастся проследить из зависимости, изображенной на рис. 5.9. Как следует из рисунка, при возрастании показателя преломления подложки от наименьших значений, характерных для кварца, отрицательные значения факторов уменьшаются вплоть до 0 для подложек с $n_3 \approx 2,0$ и далее постепенно увеличиваются в сторону положительных значений для $n_3 = 4,0$.

Рис. 5.9. Зависимость фактора поглощения $\Delta R/R$ p -поляризованного излучения, направленного под углом $\varphi = \arctg n_3 - 3^\circ$ на подложку со слабо поглощающим слоем с оптическими постоянными $n_2 = 1,35$ и $k_2 = 0,1$ и $d = 1$ нм от показателя преломления подложки n_3 ($\nu = 2778 \text{ см}^{-1}$).



Значительные изменения наблюдаются и в спектрах слабо поглощающих слоев, полученных на подложках с различными коэффициентами поглощения. Как показано ранее на рис. 3.16, с увеличением k_3 можно отметить рост абсолютных значений факторов, достигающих максимума

при $k_3 = 2,5$, затем их уменьшение, инверсию полосы, наблюдаемую при $k_3 = 10$, и незначительный рост фактора при дальнейшем возрастании k_3 .

Для объяснения отмеченных эффектов, на наш взгляд, можно воспользоваться моделью, построенной на основе представлений геометрической оптики. Как известно, при отражении излучения от слоя на поверхности подложки в отраженной его части можно выделить несколько компонент и среди них компоненты, отраженные от границы раздела воздух–слой и слой–подложка. Причем первая аналогична компоненте в спектре отражения объемного вещества слоя и образует по существу его спектр отражения, т.е. такой спектр, в котором в области максимума k наблюдается максимальное отражение. Другая компонента образована излучением, которое прошло через исследуемый слой, отразилось на границе раздела и вновь прошло через слой. Она, естественно, содержит в себе информацию только о спектре поглощения слоя и поэтому имеет полосы, характеризующиеся при частотах максимумов k минимальными значениями интенсивности.

Очевидно, что реальный спектр отраженного излучения содержит обе компоненты, однако в зависимости от показателя преломления подложки и угла падения соотношение их в этом спектре может различаться. Так, для слабопреломляющих подложек значения интенсивности компоненты, отраженной от границы раздела слой–подложка, будут минимальны и регистрируемый спектр будет являться по существу спектром отражения слоя, а для высокопреломляющих подложек значение данной компоненты будет максимально и она будет вносить основной вклад в регистрируемый спектр. Поэтому он является практически спектром поглощения вещества слоя. Понятно, что при изменении угла падения картина соотношения интенсивностей различных компонент и форма полосы в спектре могут измениться. Перераспределение интенсивностей будет наблюдаться и при возрастании коэффициента поглощения подложки. В том числе, при увеличении k будет возрастать интенсивность компоненты излучения, отраженной на границе слой–подложка, и соответственно будет происходить переход спектра отражения слоя к его спектру пропускания.

С помощью подобных представлений можно объяснить и более сложную форму полосы в спектрах отражения-поглощения слоев на поверхности подложек с промежуточным показателем преломления в диапазоне 1,7–2,9. Очевидно, что в пределах одной полосы вследствие дисперсии оптических постоянных вещества анализируемого слоя может наблюдаться перераспределение интенсивностей компонент излучения, отраженных от границы раздела воздух–слой и слой–подложка, и в спектре могут проявляться отдельные «плечи» полос, имеющие как отрицательные, так и положительные значения факторов.

Суммируя приведенные выше результаты и учитывая изложенные ранее в п. 5.1, все варианты исследуемых слоев и подложек могут быть классифицированы с точки зрения эффектов инверсии полос в спектрах следующим образом:

1. Сильно отражающие металлические подложки и сильно и слабо поглощающие слои. Для них в широком диапазоне углов падения от 0 до 85° и в *p*-поляризованном излучении полосы наблюдаются с положительным фактором, т.е. аналогично спектру поглощения.

2. Прозрачные подложки с большим значением показателя преломления ($n_3 > 2,0$). Для сильно и слабо поглощающих слоев форма полосы будет изменяться в зависимости от угла падения излучения: при $\varphi < \varphi_{\text{Бр}}$ спектр аналогичен спектру поглощения, а при $\varphi > \varphi_{\text{Бр}}$ — спектру отражения.

3. Прозрачные подложки с относительно небольшим значением показателя преломления ($n_3 = 1,4\text{--}2,0$). Для сильно и слабо поглощающих слоев в пределах одной полосы фактор может принимать в зависимости от угла падения как положительные, так и отрицательные значения.

4. Слабо поглощающие подложки. Для них характерна наиболее сложная взаимосвязь между формой и условиями регистрации спектров, поскольку в экспериментальном спектре могут наблюдаться все отмеченные ранее эффекты. Поэтому на практике при интерпретации спектров данных образцов необходимо предварительно получить соответствующие расчетные спектры.

Данная классификация различных исследуемых вариантов слой–подложка находится в хорошем соответствии с экспериментальными спектрами слоев, например, для прозрачных под-

ложек с высоким показателем преломления — со спектрами на рис. 5.10 и с относительно низким — на рис. 5.11.

Так, в спектре слоя SiO_2 на Si , зарегистрированном при $\varphi < \varphi_{\text{Бр}}$, полосы наблюдаются с положительными значениями фактора, а при $\varphi > \varphi_{\text{Бр}}$ — с отрицательными, как в спектре отражения. В то же время в спектре слоя стеариновой кислоты на поверхности стекла, имеющего $n_3 < 2,0$, зависимость формы полосы от угла имеет обратный характер.

Рис. 5.10. ИК спектры отражения-поглощения слоя оксида кремния толщиной 7 нм на поверхности кремния, полученные в p -поляризованном и псевдоколлимированном до 1° пучке излучения. 1 — $\varphi = 77^\circ$; 2 — $\varphi = 70^\circ$.

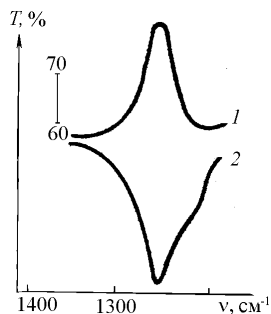
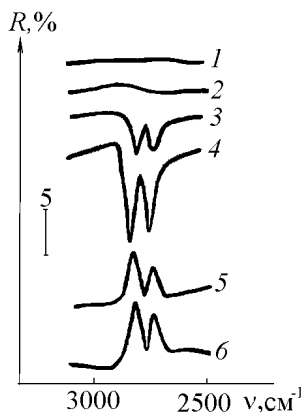


Рис. 5.11. ИК спектры отражения-поглощения слоя пальмитиновой кислоты толщиной 110 нм на поверхности стекла, полученные в p -поляризованном излучении при различных углах падения.

1 — $\varphi = 85^\circ$; 2 — $\varphi = 80^\circ$; 3 — $\varphi = 73^\circ$; 4 — $\varphi = 70^\circ$; 5 — $\varphi = 65^\circ$; 6 — $\varphi = 60^\circ$.

5.4. Эффект влияния градиента оптических свойств на границе раздела подложка–исследуемый нанослой на интенсивности полос в ИК спектрах нанослоев. При получении расчетных спектров пропускания, отражения-поглощения и НПВО используют в большинстве случаев модели описания отражения, поглощения и преломления излучения, основанные на

представлениях о резкой границе раздела между слоем и подложкой.

Между тем при сравнении расчетных спектров, вычисленных на основе модели с резкой границей раздела и экспериментальных спектров слоев известной толщины показало, что интенсивности полос в экспериментальных спектрах занижены в несколько раз. Потому попытки определения из экспериментальных спектров слоев, выполненные с использованием модели с резкой границей раздела, приводят к резко завышенным значениям оптических постоянных исследуемых слоев, очевидно, лишенных физического смысла. При обсуждении этих результатов, конечно, следует учитывать множество факторов и, в частности, принципиальные вопросы, касающиеся дискуссии о возможности и необходимости описания оптических свойств нанослоев с помощью феноменологических параметров, которыми являются показатель преломления и коэффициент поглощения слоя. Однако самое простое объяснение наблюдаемых эффектов заключается в неадекватности используемой расчетной модели. Попытаемся получить расчетные спектры с помощью уравнений, учитывающих градиент, и сравнить их с результатами вычислений по безградиентной модели.

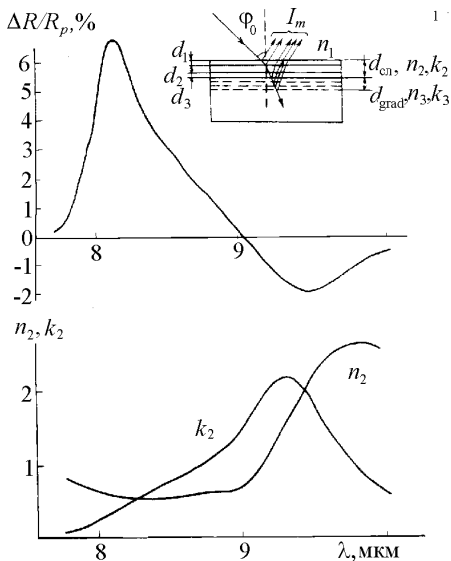
Для вычисления с учетом градиента оптических свойств воспользуемся уравнением Френеля для многослойной системы и представим границу раздела по аналогии с рис. 5.12 как совокупность m слоев толщиной каждый в единицы нанометра и с оптическими свойствами, изменяющимися в соответствии с определенным законом (например, экспоненциально) в пределах общей толщины многослойника от оптических свойств подложки до оптических свойств слоя. В наиболее простом случае для упрощения расчетов оптические свойства слоя можно задать на основе трехзонной модели, согласно которой в слое могут быть выделены три зоны, одна из них — прилегающая к подложке, другая — на границе с окружающей средой и третья — промежуточная между ними, оптические свойства которой являются наиболее близкими к свойствам объемного вещества.

Рис. 5.12. Дисперсия оптических постоянных (n_2, k_2) и экспериментальный спектр отражения-поглощения слоя SiO_2 толщиной 1 нм на поверхности кремния, зарегистрированный в p -поляризованном излучении при $\varphi = 71^\circ$.

В качестве модельных в работе [6] были выбраны как слабо поглощающие слои органического вещества, содержащего С-Н группы, так и сильно поглощающие слои диэлектрика — оксида кремния, а в качестве подложек — прозрачные, слабо и сильно поглощающие

и среди них кремний ($n_3 = 3,42$), легированный кремний ($n_3 = 3,6$ и $k_3 = 0,4$) и алюминий ($n_3 = 15, k_3 = 60$). Вычисления выполняли в случае алюминия при угле $\varphi = 75^\circ$, а в случае кремния при угле $\varphi = \arctg n_3 - 5^\circ$, при которых, как показано в п. 3.3, наблюдаются наиболее контрастные спектры.

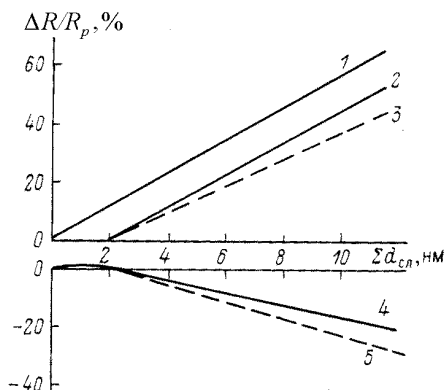
Результаты вычислений на примере слоя SiO_2 на поверхности кремния, полученного по «безградиентной» модели, приведены на рис. 5.12. Для сравнения на нем показана дисперсия оптических постоянных данного слоя. Из сравнения ее с полученным спектром, а также со спектром пропускания слоя SiO_2 нетрудно заметить, что при регистрации спектра отражения-поглощения в p -поляризованном излучении, которое используется для достижения наибольших значений факторов поглощения, форма полосы значительно отличается от формы полосы в спектре пропускания того же слоя, зарегистрированного при $\varphi = 0^\circ$. Напомним, что при данном угле форма полосы поглощения близка к кривой хода дисперсии k_2 слоя. Так, в спектре отражения-поглощения, полученном при $\varphi = 71^\circ$, вследствие дисперсии оптических постоянных слоя максимум интенсивности полосы



наблюдается не при 9,4 мкм, а при 8,2 мкм вблизи частоты продольного колебания SiO_2 . Другой особенностью является то, что плечо полосы при 9,4 мкм направлено по шкале $\Delta R/R$ не вниз, как в случае плеча при 8,2 мкм, а вверх, аналогично спектру отражения (см. п. 1.3) объемного SiO_2 . Последний эффект, по-видимому, может быть объяснен наибольшим вкладом в спектр на этих длинах волн и соответственно для данных значений оптических постоянных слоя компоненты, отраженной аналогично спектру отражения объемного вещества от передней границы окружающей среда–слой.

В том случае, если в подложке и слое существует градиент оптических свойств, то, как показывают вычисления, спектры слоев SiO_2 , полученные по градиентной и безградиентной моделям, отличаются тем, что в спектре слоя на подложке с градиентом оптических свойств интенсивность плеча полосы при 8,2 мкм имеет меньшее значение, а интенсивность плеча при 9,4 мкм – большее, чем в спектре слоя без градиента. Причем с увеличением глубины градиента это различие возрастает. Данные изменения достаточно наглядно представлены на рис. 5.13. Здесь приведены и расчетные значения факторов поглощения излучения в слое, полученные с использованием трехзонной модели оптических свойств исследуемого слоя. При вычислении предполагалось, что близлежащая к подложке зона имеет толщину 1 нм и является по составу SiO , верхняя зона толщиной 1 нм — гидратированного SiO_2 и средняя зона — аморфного SiO_2 толщиной 0–10 нм. Глубина переходного слоя в подложке предполагалась равной 50 нм и профиль изменения оптических свойств подложки от $n_3 = 3,42$ до оптических постоянных SiO_2 задавался как экспоненциальный. Из сравнения полученных зависимостей можно сделать вывод о влиянии на интенсивности полос в спектре отражения-поглощения градиента оптических свойств как подложки, так и исследуемого слоя. Прежде всего, обращает на себя внимание, что угловой наклон зависимости фактора от толщины слоя определяется градиентом оптических свойств подложки, а отличие зависимости на начальном участке от линейности — градиентом оптических свойств слоя.

Рис. 5.13. Изменение фактора поглощения $\Delta R/R$ в спектре слоя SiO_2 на поверхности монокристаллического Si в зависимости от толщины d данного слоя. $\varphi = 71^\circ$; 1–3 — вычисления для $\lambda = 8,2$ мкм, 4,5 — для $\lambda = 9,4$ мкм; 1 — вычисления по безградиентной модели, 2,4 — с учетом градиента в слое SiO_2 , 3,5 — в слое SiO_2 и подложке.



При объяснении нелинейной зависимости фактора от толщины слоя на начальном участке следует учитывать, что расчеты выполнены для длины волн ИК излучения, относящейся к поглощению слоем SiO_2 , а согласно используемой трехзонной модели толщина этой зоны будет иметь конечное значение, начиная с суммарной толщины других зон, равной 2 нм. Что касается описания изменения угловых наклонов прямых 2, 3 и 4, 5 с изменением градиента оптических свойств подложки, то наиболее корректным, на наш взгляд, является упомянутое выше объяснение за счет перераспределения в отраженном излучении различных компонент. Представляется очевидным, что в случае градиента будет возрастать относительная интенсивность компоненты, отраженной от передней границы среда–исследуемый слой, а это значит, что будет увеличиваться интенсивность «плеча» при 9,4 мкм и уменьшаться при 8,2 мкм.

Что касается влияния градиента оптических свойств подложки на интенсивности полос в ИК спектрах отражения–поглощения слабо поглощающих слоев, в частности адсорбированных молекул, то результаты вычислений также дают пониженные (вплоть до 50%) интенсивности для системы исследуемый слой–прозрачная или слабо поглощающая подложка и практически неизменные значения при регистрации спектров данных слоев на поверхности сильно поглощающих подложек, например металлов. Это становится понятным, если учесть появление в отраженном от системы слой–подложка излучении в случае градиента оптических свойств дополнительной отражен-

ной компоненты I_m (рис. 5.12), величина которой будет сравнительно велика для слабо поглощающих подложек и мала для сильно поглощающих, имеющих общий уровень отраженного излучения около 80–95%.

Таким образом, различия в интенсивностях полос в экспериментальных ИК спектрах отражения-поглощения, зарегистрированных в оптимальных условиях, с расчетными, полученными на основе модели с резкой границей раздела, могут быть объяснены наличием в реальных исследуемых образцах на границе раздела градиента оптических свойств, который наиболее заметно проявляется при изучении слоев на поверхности прозрачных или слабо поглощающих подложек. Для данных подложек и сильно поглощающих слоев на основе полученных результатов может быть предложен простой метод расчета из экспериментального ИК спектра глубины градиента.

5.5. Изменение положения максимумов полос поглощения в спектрах пропускания, НПВО и отражения-поглощения в зависимости от формы и размера частиц исследуемых веществ. В п. 5.1 были кратко изложены результаты работ, в которых показано, что положение максимумов полос в спектрах отражения-поглощения нанослоев NaCl изменяется в зависимости от толщины слоя. Представляется достаточно очевидным, что подобные изменения, но только в зависимости от морфологии — размера и формы исследуемых частиц, могут наблюдаться и в спектрах пропускания дисперсных веществ, а также их спектрах НПВО и отражения-поглощения. Действительно, для дисперсных веществ характерны высокие значения отношения величин площади поверхности (Q) к объему частиц (V), описываемые, как известно, так называемым фактором дисперсности, равным $f = Q/V$, поэтому в ИК спектре таких веществ должны проявляться эффекты, связанные с различием колебательных спектров поверхности и объема твердого тела. Данное различие становится понятным, если учесть, что амплитуды и силовые постоянные химических связей на поверхности отличаются от соответствующих параметров в объеме. Отличия в спектрах могут быть связаны также с различием электрических полей световой волны, взаимодействующей с веществом, в случае получения спектра блочного твердого тела и дисперсной частицы. Очевидно, что для дисперсного вещества значительно

большую роль должна играть с этой точки зрения диэлектрическая проницаемость окружающей среды.

Наблюдаемые в спектрах дисперсных веществ эффекты изложены в монографии Г. Фрелиха [7] с использованием представлений классической теории оптических свойств. На примере дисперсных веществ с шарообразной формой частиц и имеющих спектр, характеризуемый одноосцилляторной моделью, было показано, что максимум полосы поглощения находится не при частоте поперечного колебания вещества слоя, а при так называемой частоте Фрелиха ω_F , определяемой из соотношения

$$\omega_F = \omega_t \left(\frac{\varepsilon_{0v} + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_{0l} + 2\varepsilon_m} \right)$$

(ε_m — диэлектрическая проницаемость окружающей среды).

С учетом уравнения Лиддена–Сакса–Теллера для ИК области следует, что частота ω_F лежит в области между частотами продольного и поперечного колебаний вещества дисперсной частицы. Характерно, что при переходе от воздуха к окружающей среде с большей диэлектрической проницаемостью частота ω_F уменьшается, однако это смещение не может превышать разницу между частотами продольного и поперечного колебаний.

Электрическое поле световой волны в частице, кроме диэлектрической проницаемости окружающей среды, будет зависеть и от ее формы.

Следует отметить также ряд работ, посвященных исследованию ИК спектров дисперсных твердых тел, представляющих собой шарообразную частицу с нанесенной на ее поверхность оболочкой. К числу этих частиц могут, например, относиться частицы полупроводника или металла, покрытые с поверхности слоем оксида. Максимум полосы поглощения слоя оксида в спектре таких частиц будет зависеть от диэлектрической проницаемости самой частицы ε_1 , окружающего ее слоя ε_2 , окружающей среды, доли полного объема q частицы, приходящегося на ядро. Для диэлектрической проницаемости окружающей среды, равной 1, условием возбуждения моды Фрелиха будет

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_2 \left[\frac{\varepsilon_2(1-q) + (2+q)}{\varepsilon_2(2q+1) + 2(1-q)} \right].$$

Иначе говоря, присутствие на поверхности шара оболочки изменяет максимум полосы поглощения, и это изменение будет зависеть от соотношения диэлектрических проницаемостей шара и оболочки и от толщины данной оболочки.

Кроме классической теории оптических свойств в качестве простейшей модели, которую можно применить для объяснения основных эффектов, наблюдаемых в ИК спектрах дисперсных твердых тел, на наш взгляд, могут быть использованы представления простейшей геометрической оптики. При регистрации спектров пропускания дисперсных веществ, как следует из рис. 3.30, в спектре излучения, прошедшего через слой дисперсного вещества по сравнению со спектром пропускания его слоя появляются компоненты излучения, отраженного от поверхности частицы. Относительная доля интенсивности этой компоненты будет возрастать с уменьшением размера частиц. Как мы знаем из п. 5.2, спектр отражения характеризуется полосами поглощения с максимумами, положение которых отлично от положения в спектре пропускания данного вещества. Сложение данных двух компонент, прошедшей сквозь исследуемую частицу и отраженную от ее поверхности, будет давать спектр, имеющий полосу поглощения, смещенную по сравнению со спектром пропускания объемного вещества в сторону больших частот. В спектре же шарообразной частицы, покрытой оболочкой из другого вещества, можно выделить уже две дополнительные компоненты, одна из которых отразилась от внешней границы оболочки, а другая — прошла сквозь нее и отразилась на границе раздела оболочка—частица. А в суммарном спектре такой частицы, очевидно, будет присутствовать и третья компонента, дважды прошедшая через оболочку и один раз — сквозь частицу.

Таким образом, приведенный материал убедительно показывает вклад в экспериментальный спектр дисперсного вещества эффектов, связанных с размером и формой исследуемых частиц. Он становится существенно значимым для частиц с размером $d < \lambda$. Поэтому при интерпретации подобных спектров для получения информации о структурно-химических изменениях в веществе частиц в первую очередь следует учесть вклад размерных эффектов.

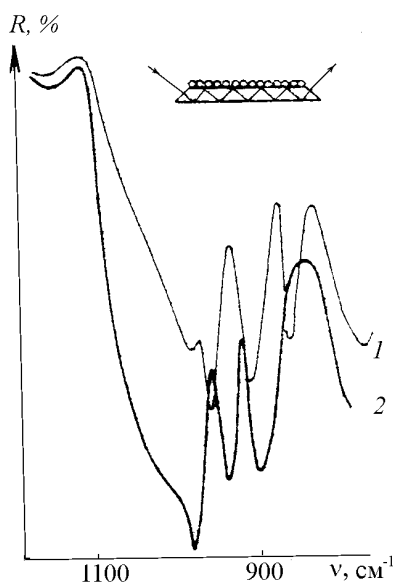
Рассмотрим далее основные закономерности изменения положения полос в зависимости от размера и формы исследуемых дисперсных веществ и морфологии тонких слоев в спектрах

НПВО. Напомним, что спектры НПВО дисперсных веществ могут быть получены по методике механического поджима вещества к поверхности грани элемента НПВО или МНПВО. При этом в зоне контакта можно выделить несколько локальных микрообластей, например области оптического контакта части поверхности исследуемой частицы и элемента, контакта, при котором зазор между частью поверхности частицы и элементом не превышает длину волны ИК излучения в выбранном спектральном диапазоне и более длины волны. Для каждой из этих областей будут наблюдаться свои условия взаимодействия на границе раздела затухающей световой волны и вещества частицы.

Так, для области оптического контакта будут выполняться основные условия регистрации спектра НПВО, изложенные в п. 3.6, и спектр данной компоненты будет являться спектром поглощения вещества исследуемой частицы. В то же время для компоненты световой волны, которая будет взаимодействовать с частью частицы, находящейся на расстоянии до поверхности элемента, меньшем длины волны излучения, условия поглощения будут отличаться от условий «классического» варианта НПВО.

Подробно спектры НПВО для данной компоненты рассмотрены в целом ряде работ, обобщенных, например, в обзоре [8], в которых показано, что наличие зазора между поверхностями элемента и исследуемой частицы может приводить к появлению в области наиболее интенсивных полос поглощения частиц новых полос, которые обусловлены так называемыми поляритонами — поверхностными колебаниями, являющимися в условиях получения спектров пропускания и «классического» НПВО не радиационными. Спектр НПВО дисперсного вещества, таким образом, будет суммарным спектром данных двух компонент, и его вид будет определяться, естественно, размером и формой исследуемых частиц и механическим усилием поджима изучаемого вещества к элементу. При этом предполагается, что те зоны частиц, которые находятся на расстоянии, большем, чем длина волны излучения, а значит, практически и глубина проникновения затухающей световой волны в исследуемую среду, не будут вносить вклада в положение полос в спектре.

При изучении сравнительно крупных частиц, для которых можно предсказать максимальные изменения спектра по сравнению с «истинным» спектром пропускания, были разработаны специальные алгоритмы получения расчетных спектров НПВО, из анализа которых можно прогнозировать возможные изменения спектров. С этой целью была предложена простая слоевая модель, дающая возможность рассчитывать спектры порошков и волокон с помощью формул Френеля для многослойных систем. В случае цилиндрических волокон эффективный коэффициент отражения R плоской волны от такой системы был представлен в виде статистической суммы. При этом предполагалось, что оптические свойства каждого слоя эквивалентны свойствам волокна. Наиболее корректная проверка этой модели была сделана на примере волокон кварца диаметром 10 и 50 мкм и показала хорошее соответствие данных расчета и эксперимента (рис. 5.15).



коэффициент отражения R плоской волны от такой системы был представлен в виде статистической суммы. При этом предполагалось, что оптические свойства каждого слоя эквивалентны свойствам волокна. Наиболее корректная проверка этой модели была сделана на примере волокон кварца диаметром 10 и 50 мкм и показала хорошее соответствие данных расчета и эксперимента (рис. 5.15).

Рис. 5.15. Сопоставление экспериментального (1) и расчетного (2) спектров МНПВО плотноуложенных кварцевых волокон диаметром 10 мкм [8].

Как следует из рис. 5.15, по сравнению со спектром поглощения SiO_2 (см., например, рис. 3.29) в спектрах волокон можно надежно интерпретировать несколько новых очень интенсивных полос в районе 1100–900 cm^{-1} , которые отсутствуют в спектре пропускания. Однако изменения спектра НПВО дисперсного вещества, имеющего, как правило, форму частиц, близкую к шарообразной, по сравнению с его спектром пропускания не столь существенны. Как показывает опыт, для дисперсных веществ в спектрах НПВО в области наиболее интенсивных полос поглощения наблюдается только смещение максимума полосы

поглощения в пределах нескольких десятков см^{-1} . Наибольшие различия можно заметить в спектрах НПВО дисперсного вещества и тонкого слоя данного вещества, нанесенного на поверхность элемента НПВО, полученных в поляризованном излучении. Для частиц дисперсных веществ, хаотически расположенных на поверхности элемента НПВО и являющихся поэтому оптически изотропными, положение полос в спектре не будет зависеть от направления поляризации ИК излучения. В то же время в спектре НПВО сплошного слоя, полученном при наклонных углах падения, в области наиболее интенсивных полос поглощения, как это отмечено в п. 5.1, для p -поляризованного излучения будут наблюдаться с высокочастотной стороны «дополнительные» полосы поглощения с частотой при ν_l , а интенсивность их будет увеличиваться с возрастанием угла падения. Вполне очевидно, что, если исследуемый слой будет не сплошным, а состоящим из островков вещества, которые в предельном случае можно себе представить как отдельные частицы дисперсного вещества, интенсивность полосы при ν_l будет определяться не только углом падения, но и долей поверхности слоя, образованной островками. Для оценки сплошности изучаемого слоя, таким образом, достаточно «прокалибровать» данные изменения интенсивности полосы, и на основе ее далее уже делать выводы о сплошности каждого из образцов.

Подобные изменения в области наиболее интенсивных полос поглощения проявляются и в спектрах отражения-поглощения, получаемых, как известно, также в поляризованном излучении. Так, в спектре сплошного слоя на поверхности металла, полученным в p -поляризованном излучении, как отмечено в п. 5.1, положение максимума будет соответствовать частоте ν_l , а в спектре слоя, образованного частицами дисперсного вещества, по аналогии со спектрами пропускания — частоте поперечного колебания ν_t . В случае не сплошного слоя, состоящего из отдельных островков, положение максимума будет находиться между частотами ν_l и ν_t и зависеть от формы отдельных островков и их доли в общей площади слоя.

Вопросы для самоподготовки:

1. Чем отличаются ИК спектры отражения-поглощения слоя на поверхности металла, полученные в s - и p -поляризованном излучении?

2. Чем отличаются ИК спектры НПВО слоев на поверхности полупроводников, полученные в *s*- и *p*-поляризованном излучении?
3. Какая существует взаимосвязь между частотой, силой и затуханием осцилляторов, характеризующих колебательные движения образующих химическую связь атомов и формой полос в ИК спектрах пропускания и отражения-поглощения?
4. Насколько градиент оптических свойств в поперечном от подложки направлении оказывает влияние на интенсивности полос в ИК спектрах отражения-поглощения?
5. Какое влияние на положение и форму полос в ИК спектрах оказывает размер и форма исследуемых наночастиц?

Список литературы для главы 5.

1. Berreman D.W. // Phys. Rev. 1963. Vol.130. P. 2193–2196.
2. Fuchs R. // Physics Letters. 1973. Vol.43A. P. 42–44.
3. Ruppin R. // Phys.Rev. 1974. Vol.9. P. 1908–1911.
4. Кузнецова Г.Н. ИК спектроскопия многократного отражения. Л.: Изд-во Ленингр. технологич. ин-та им. Ленсовета. 1982. 82 с.
5. Васильев А.Ф., Гушанская И.Ю., Жижин Г.Н. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т.48. С. 405–408.
- 6 Толстой В.П., Грузинов С.Н. // Опт. и спектр. 1991. Т.71. С. 129–133.
- 7.
8. Золотарев В.М., Лыгин В.И., Тарасевич Б.Н. // Успехи химии. 1981. Т.30. С. 24–53.

Приложение 1. Таблица частот продольных и поперечных колебаний для наиболее интенсивных полос в ИК спектрах неорганических соединений. Как отмечено в главах (3 и 5) в ИК спектрах ультратонких слоев для каждого из веществ существует возможность наблюдать, как правило, только одну наиболее интенсивную полосу поглощения. Другой проблемой при интерпретации спектров ультратонких слоев является “необычное” высокочастотное положение максимума полосы поглощения по сравнению с положением в спектре пропускания соответствующего блочного соединения. Как отмечено выше в названных главах такое положение полосы поглощения обусловлено необходимостью регистрировать спектры при оптимальных (наклонных) углах падения и в поляризованном ИК излучении.

В таблице 1 собраны известные из литературы характеристики наиболее интенсивной полосы в ИК спектрах широкого круга неорганических соединений и ряда органических. К таким характеристикам относят частоты продольных ν_{LO} и поперечных ν_{TO} колебаний, силу осциллятора S , величину затухания на частотах продольных γ_{LO} и поперечных колебаний γ_{TO} . Однако полная характеристика полосы дана не для всех веществ, так в ряде работ авторы приводят только частоты ν_{LO} , в других частоты ν_{TO} и значения S и так далее. Тем не менее, мы считаем, что даже несколько ограниченная информация о характеристиках наиболее интенсивной полосы в ИК спектре даст возможность выполнить если не полную, то хотя бы частичную интерпретацию экспериментальных спектров. Следует только иметь в виду, что для слоя положение максимума полосы будет зависеть не только от его состава, но и толщины, пористости, сплошности и морфологии образующих несплошной слой частиц. Из сказанного следует, что интерпретация спектра ультратонкого слоя представляет собой не простую задачу, но мы надеемся, что приведенные в настоящей таблице результаты будут определять первый шаг при интерпретации и окажутся полезными в практике лабораторий.

Таблица 1. Характеристики наиболее интенсивных полос поглощения в ИК спектрах неорганических соединений

Соед.	Крист. стр.	Ориентац., диэл. про-ниц. ($\epsilon_{\infty }$, $\epsilon_{\infty\perp}$)	Характеристики наиболее интенсивной полосы в ИК спектре				
			ν_{LO} , см^{-1}	ν_{TO} , см^{-1}	S, отн. ед.	γ_{LO} , см^{-1}	γ_{TO} , см^{-1}
Cu_2O	Куб.	6,5	635	609	0,70		18
CuO	Монокл.		600				
BeO	Вюрцит	E//c	1085	684			
		E \perp c	1095	725			
CaO	Куб.		575	286			
SrO	--"		487	227			
BaO	--"		425	132			
MgO	--"	3,0	725	401	6,60		8
CdO	--"		380	270			
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Корунд	E//c	871	583			
		E \perp c	900	635			
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			960				
Cr_2O_3	Корунд	E//c	759	613			
		E \perp c	766	613			
Fe_2O_3	--"	E//c	662	526			
		E \perp c	662	524			
ZnO			585	413			
In_2O_3	Куб.		513	489			
$\alpha\text{-SiO}_2$			1255	1080	0,67		76
GeO_2	Рутил		755	455	7,78		16
TiO_2	--"	$\epsilon_{\infty\perp} = 6$	831	508			27
		$\epsilon_{\infty } = 7,8$	796	172			76

SnO ₂	--"--	E//c	703	465			
		E _⊥ c	757	605			
ZrO ₂	Флюорит		680	354			
UO ₂	--"--		555	281			
ThO ₂	--"'--		568	281			
V ₂ O ₅		E//a	952	765	1,78		40
		E//b	1037.7	975	0.6		2
		E//c	842.4	505	8,21		19
MoO ₃	Орто-ромб.		974	818			
WO ₃			970				
MnO		ε _∞ = 4,95	570	270	15,7		26
NiO			580	380			
ZrSiO ₄		E//c	1106	989			
		E _⊥ c	1034	885			
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂		ε _∞ = 2,89	712	590		25	18
SrLaAlO ₄	Тетрагон.	E//a, ε _∞ = 4.2	582	447		6	6
		E//c, ε _∞ = 4,2	558	348		27	80
SrLaGaO ₄		E//a, ε _∞ = 4.2	502	328		9	22
		E//c, ε _∞ = 4,4	498.3	258		27	69
CaCuO ₂			598	512			29
Ca _{0.86} Sr _{0.14} CuO ₂			405	320			40
Nd ₂ CuO ₄			598	514			
CdWO ₄	Вольфрамит		~900				

LaGaO ₃	Орто- ром.	$\varepsilon_{\infty} = 4,1$		597	0,25		30
NdGaO ₃		$\varepsilon_{\infty} = 4,1$		591	0,17		33
LaNiO ₃	Ром- бозд.		831	370.9	5,30	507	181
LaFeO ₃	Орто- ром.	$\varepsilon_{\infty} = 2,65$	566	541	0,133	34	32,6
La _{0.5} Sr _{1.5} Mn O ₄	Пе- ровск.	E//ab		367			53
		E//c		374			50
CuGeO ₃		E//y, $\varepsilon_{\infty} = 3.0$	805	720		35	9
		E//x, $\varepsilon_{\infty} = 3,5$	860	777		35	20
AlPO ₄	α - бетон.	E//c	1252	1108			
CaWO ₄		$\varepsilon_{\infty \perp} = 3,65$	905	793	0,93		10
		$\varepsilon_{\infty } = 3,75$	893	778	0,97		55
CaMoO ₄	Шее- лит	E//c	898	450			
		E _⊥ c	910	790			
PbMoO ₄	--"--	E//c	865	745			
		E _⊥ c	886	744			
PbWO ₄	--"--	E//c	866	764			
		E _⊥ c	869	756			
Ca ₅ (PO ₃) ₃ F		$\varepsilon_{\infty \perp} = 2,66$		1042	0,36		13
		$\varepsilon_{\infty } = 2,67$		1030	0,45		8
Rb _{0.3} MoO ₃		E _⊥ b	473	290	8.7		38
LiNbO ₃		$\varepsilon_{\infty \perp} = 5,06$		586	3,3		21
		$\varepsilon_{\infty } = 5,48$		628	2,55		21
NaNbO ₃			876	535			

KNbO ₃			826	521			
BaTiO ₃			717	487			
SrTiO ₃			795	545			
PbTiO ₃			750	500			
CaTiO ₃			866	610			
NiCr ₂ O ₄			692	610			
ZnCr ₂ O ₄			706	633			
FeCr ₂ O ₄			693	608			
MnCr ₂ O ₄			683	602			
MgCr ₂ O ₄			725	633	0,045		53
CuCr ₂ O ₄	Тетра- гон.		656	576	0,067		73
CoCr ₂ O ₄			699	608	0,03		27
α - KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	Куб.	(111)	1134	1093			
LiNO ₃			1480	1345			
NaNO ₃			1459	1350			
KNO ₃			1445	1375			
AgNO ₃			1410	1316			
Ca(NO ₃) ₂			1470	1360			
Sr(NO ₃) ₂			1460	1360			
NaNO ₂			1458	1355			
NaClO ₃			1030	988			
Li ₂ CO ₃			1606	1420			
Na ₂ CO ₃			1543	1419			
K ₂ CO ₃			1492	1400			
CaCO ₃			1545	1407			
SrCO ₃			1538	1445			
LiF	Куб.	$\varepsilon_{\infty}=1,$ 96	672	306	6,8		18
NaF	--"--		418	244			
KF	--"--		326	190			
MgF ₂	Рутил	E//c E \perp c	625 617	399 450			
CaF ₂	Флюо- рит	$\varepsilon_{\infty}=2,$ 045	473	257			
SrF ₂	--"--		366	217			

BaF ₂	--“--		319	184			
PbF ₂			340				
LaF ₃		E//c	468	323			
		E⊥c	457	356			
KMgF ₃	Куб.		551	458			
KMnF ₃	Перовск.		483	399			
CsNiF ₃	Гексагон.	E//c	457	332			16
AlN	Вюрцит	E//c	888	659			
		E⊥c	895	672			
BN	Гексагон.	E//c	1640	1510			
BN	Куб.		1305	1055			
Si ₃ N ₄			1100				
GaN	Гексагон.		735			14	
	Куб.		739			11	
InN		ε _∞ =5, 8	570				
ZnS	Цинк. обманка		352	282			
BP	--“--		829	799			
GaP	--“--		403	367			
InP	--“--		345	304			
β-SiC	--“--		973	797			
AlAs	--“--		402	364			

**Отпечатано копировально-множительным участком отдела
обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ.**

Приказ № 571/1 от 14.05.03.

Подписано в печать 18.12.14 с оригинал-макета заказчика.

**Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 11. Тираж 100 экз., Заказ №1790.
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 929-43-00.**